UNTERSUCHUNG
ÜBER DAS SCHICHTWACHSTUM VON EDELGAS- UND SF_6-KONDENSATEN SOWIE DEREN WECHSELWIRKUNG MIT GASEN (He, H_2, D_2 UND Ne)

DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
HITOSHI ABE
aus Fukushima

1978

UNTERSUCHUNG ÜBER DAS SCHICHTWACHSTUM VON EDELGAS- UND SF_6-KONDENSATEN SOWIE DEREN WECHSELWIRKUNG MIT GASEN (He, H_2, D_2 UND Ne)

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

HITOSHI ABE

aus Fukushima

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Referent: Prof. Dr. H. Gerischer

2. Referent: Prof. Dr. W. Helfrich

Tag der mündlichen Prüfung: 3. 3. 1978

Tag der Promotion: 3. 3. 1978

INHALT

Seite

1. Einleitung 1

2. Apparatur und Meßmethode 4

2.1 Rezipient und Verdampferkryostat 4

2.2 Gaseinlaßsystem 6

2.3 Druckmessung 9

2.4 Temperaturmessung 12

3. Experimentelle Ergebnisse 13

3.1 Durchführung der Messungen 13

3.2 Einfluß der Erzeugungsbedingungen auf die Adsorptionskapazität der Gaskondensate 16

3.2.1 Einfluß der Erzeugungstemperatur 17

3.2.2 Einfluß der Schichtdicke und der Wachstumsgeschwindigkeit auf die Adsorptionskapazität 20

3.3 Adsorption von H_2, D_2, Ne und He 24

3.3.1 Adsorption von H_2 an Ar, Kr, Xe und SF_6 24

3.3.2 Adsorption von He, H_2, D_2 und Ne an Xe-Kondensaten 26

3.3.3 Adsorption von He an Ar-, Kr-, Xe- und SF_6-Kondensaten bei sehr niedrigen Belegungen 29

4. Diskussion der Meßergebnisse 33

4.1 Darstellung der Ergebnisse als Isothermen . 33

4.2 Oberflächenbestimmung 39

Seite

4.2.1 BET-Isothermen des Typs I-V und Oberflächenbestimmung mittels der BET-Methode (Typ II) 40

a. BET-Isothermen 40

b. Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode 41

4.2.2 DRK(Dubinin-Radushkevich-Kaganer)-Gleichung 46

4.2.3 Extrapolationsmethode 52

4.3 Energetische Strukturen der Oberflächen der Gaskondensate 56

4.4 Adsorption von He an den Gaskondensaten bei extrem kleinen Belegungen 68

4.5 Aussage über die Entropie der adsorbierten Moleküle 74

5. Wachstum von festen Gasschichten 78

5.1 Einfluß der Erzeugungsbedingungen auf die Sorptionskapazität der Gasschichten 78

5.2 Vergleich dieser Ergebnisse mit anderen Messungen 80

5.2.1 Dichte der Edelgaskondensate 80

5.2.2 Isolation von Silberatomen in Edelgasen 84

5.2.3 Sättigungskeimdichte von Edelgasen .. 86

5.3 Qualitative Deutung des Schichtwachstums und des Effektes der Porosität 89

6. Modellrechnung der Physisorption an heterogenen Oberflächen 94

6.1 Modell 94

Seite

6.2 Ergebnisse der Berechnung 98

6.3 Vergleich der berechneten Werte mit experimentellen Ergebnissen 100

7. Zusammenfassung 105

8. Literaturverzeichnis 109

9. Anhang 115

Thermodynamik der physikalischen Adsorption 116

Tabelle 9-15 120

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544728_0014

1. EINLEITUNG

Bereits im Jahre 1961 wurde von Brackmann und Fite [1], später von Hunt et al. [2] experimentell festgestellt, daß Gase, die bei Temperaturen unterhalb von etwa 0.3 der Tripelpunktstemperatur des entsprechenden Gases kondensiert wurden, große Mengen leichterer Gase wie z.B. H_2 und He adsorbieren können. Die gemessenen Adsorptionskapazitäten der Gaskondensate waren weit größer als die Adsorptionskapazität der geometrischen Oberfläche des Kondensats, so daß eine poröse Struktur der Kondensate angenommen werden mußte. In weiteren Experimenten wurde festgestellt, daß dieses Phänomen für alle Gase auftritt [3,4].

Bei diesen Untersuchungen stand die Anwendung dieses Effektes zur Vakuumerzeugung im Vordergrund des Interesses, so daß systematische Untersuchungen über den Einfluß der Kondensationsparameter, wie Kondensationstemperatur, Kondensationsrate und Schichtdicke auf die Größe des Porenvolumens unterlassen wurden.

Systematische Untersuchungen wurden für die Gase NH_3 [5], CH_4 - C_3H_8 [6] und CO_2 [7] durchgeführt und ein großer Einfluß insbesondere der Erzeugungstemperatur auf die Größe der Porosität festgestellt. Für die linearen Gase wurde weiterhin gefunden, daß während der Kondensation bei Temperaturen unterhalb von ca. 10 K in regelmäßiger Folge spontane Umlagerungen unter Energieabgabe auftreten. In diesem Zusammenhang ist es erwähnenswert, daß bei der Kondensation von Gasen mit permanenten Dipolmomenten wie z.B. CO, SO_2 und

H_2O elektrische Aufladungen der Kondensate beobachtet wurden [8]. Trotz der Fülle der vorliegenden Ergebnisse ist eine befriedigende physikalische Erklärung des Phänomens der Porosität sowie der anderen Effekte im Rahmen der Keimbildungs- und Kristallwachstumstheorie nicht erfolgt.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Effektes der Porosität an kugelförmigen Gasen wie Ar, Kr, Xe und SF_6, für die eine modellmäßige Deutung wegen der Einfachheit ihres Baues und der untereinander wirkenden Kräfte am ehesten möglich sein sollte. In dieser Arbeit wird die Porosität von Kondensaten der genannten Gase in Abhängigkeit von den Erzeugungsbedingungen wie Temperatur, Kondensationsrate und Schichtdicke durch Messung der entsprechenden Adsorptionskapazitäten ermittelt. Zur Bestimmung der Adsorptionskapazität werden unter anderem die DRK- und die BET-Methode sowie die Extrapolationsmethode benutzt. Ein Vergleich mit Untersuchungen über die Dichte solcher Kondensate [9] sowie mit elektronenmikroskopischen Messungen über das Schichtwachstum im Anfangsstadium wird durchgeführt [10].

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde ferner die isostere Adsorptionswärme in Abhängigkeit von der Belegung gemessen, so daß auch Aussagen über die energetische Struktur der festen Gasschichten möglich sind. Bei extrem niedrigen Belegungen $\theta \lesssim 10^{-3}$ ist die energetische Struktur des Adsorbens homogen, während sie bei höheren Belegungen heterogen ist. Von besonderem Interesse ist der Grenzfall extrem

kleiner Adsorbatbelegungen, da in diesem Fall ein direkter Vergleich der gemessenen Bindungsenergie mit theoretischen Werten, die unter idealisierten Bedingungen errechnet wurden, möglich ist [11,12].

Die Kenntnis der Eigenschaften der Gaskondensate in Abhängigkeit von den Erzeugungsbedingungen ist darüber hinaus für die Matrixisolationstechnik von Interesse, da offensichtlich ein enger Zusammenhang zwischen diesen Eigenschaften und der Fähigkeit, bestimmte Spezies z.B. Metallatome in den Gaskondensaten zu isolieren, besteht [13,14]. Die Ergebnisse werden ferner im Hinblick auf eine mögliche Anwendung zur Vakuumerzeugung z.B. in Fusionsexperimenten diskutiert [15,16].

2. APPARATUR UND MEßMETHODE

Die Gaskondensate werden bei wohl definierten Bedingungen (Erzeugungstemperatur, Einlaßrate und kondensierte Menge) erzeugt. Nach der Erzeugung erfolgt die Adsorption leichterer Gase wie He, H_2, D_2 und Ne an diesen Schichten und der Gleichgewichtsdruck des jeweiligen Adsorbats wird in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-8} Torr gemessen.

2.1 Rezipient und Verdampferkryostat

Die Untersuchungen wurden in der in Abb.1 dargestellten Apparatur durchgeführt. Diese wurde schon mehrfach an anderer Stelle [17] beschrieben. Deshalb wird sie hier nur kurz behandelt.

Der Rezipient besteht aus einem kugelförmigen Glasbehälter (2) von ca. 9 l Inhalt. Die Evakuierung des Rezipienten bis auf einen Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ Torr erfolgt durch die Diffusionspumpe und die mechanische Pumpe (21), der Druck wird mit einem Bayard-Alpert-Ionisationsmanometer (1) gemessen. Nach Abkühlen des Verdampferkryostaten (5) sinkt der Druck im Rezipienten bis auf 10^{-8} Torr.

Der Verdampferkryostat (5) wurde im Rezipienten so angeordnet, daß die Kondensationsfläche (8) einen Teil der Wandfläche des Rezipienten bildet. Der Verdampfer ist mit einem abgasgekühlten Strahlungsschild versehen und ein Warmschild mit Raumtemperatur schirmt den Kryostaten mit Ausnahme der Stirn-

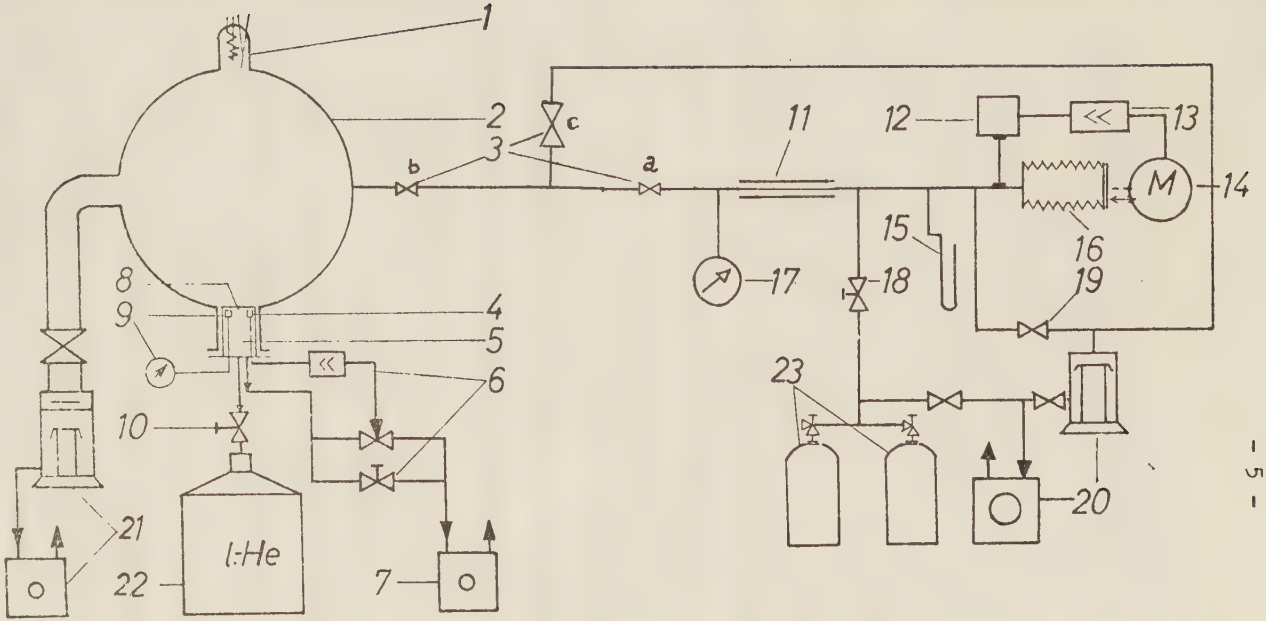

Abb. 1: Das Meßsystem und das Gaseinlaßsystem

(1)	Ionisationsmanometer	(9)	Dampfdruckthermometer	(17)	Thermotron
(2)	Vakuumkammer	(10)	Vakuummantelheber	(18)	Feinvakuumdosierventil
(3a, b, c)	Einlaßventil	(11)	Kapillare	(19)	Absperrventil
(4)	Kohlenwiderstand	(12)	Elektrischer Druckmesser	(20)	Hilfs- und HV-Pumpe
(5)	Verdampferkryostat	(13)	Regelgerät	(21)	Hilfs- und HV-Pumpe
(6)	Temperaturregelsystem	(14)	Stellmotor	(22)	Transportdewar
(7)	Vakuumpumpe	(15)	Quecksilbermanometer	(23)	Druckgasflaschen
(8)	Kondensationsfläche	(16)	Vorratsvolumen		

fläche, die als Kondensationsfläche dient, radial ab. Die Stirnfläche des Verdampfers, deren Größe A = 21 cm^2 durch den Warmschild wohl definiert ist, ist kleiner als 1% der Rezipientenwand, deswegen kann man für das Gas im Meßraum mit genügender Genauigkeit Raumtemperatur mit Maxwell-Verteilung annehmen.

Die Temperatur der Kondensationsfläche (8) wurde mit einem Kohlewiderstand (4) gemessen. Dieser wurde unterhalb der Kondensationsfläche eingebaut und mit Hilfe eines Dampfdruckthermometers (9) kalibriert. Dem Kohlewiderstand wurde nur eine Leistung $E \approx 10^{-4}$ Watt zugeführt, deshalb kann er zur Temperaturregelung und zur Temperaturmessung benutzt werden.

Das Helium als Kältemittel wurde aus dem Transportbehälter (22) über einen Vakuummantelheber (10) in den Verdampferkryostaten (5) gefördert. Durch das Zusammenwirken von Temperaturmeßfühler (4), Regelgeräte und Regelventil (6) kann die Temperatur der Kaltflächen zwischen 3 K und Raumtemperatur variiert werden. Die relative Konstanz der Temperatur der Kondensationsfläche beträgt $\Delta T/T \lesssim 10^{-3}$.

2.2 Gaseinlaßsystem

Die Bestimmung des Gasstromes $\dot{Q}$ erfolgt durch Messung des Druckabfalles Δp an einer Kapillare*) mit bekanntem Leitwert L.

$$\dot{Q} = \Delta p \cdot L \qquad (1)$$

*) KPG-Präzisionsrohre, Schott & Gen., Mainz.

Der Leitwert L*) der Kapillare mit kreisrundem Querschnitt ist unter der Bedingung $l \gg r$ nach [18] berechnet.

$$L = \frac{\pi r^4}{8 l \eta} \frac{p_1 + p_2}{2} + \frac{8 r^3}{3 l} \sqrt{\frac{\pi RT}{2 M}} \qquad (2)$$

Dabei sind p_1 und p_2 Ein- bzw. Austrittsdruck, r der Radius der Kapillare, l die Länge der Kapillare, η die Viskosität des Gases, M das Molekulargewicht des Gases, T die absolute Temperatur und R die universelle Gaskonstante. Diese Gleichung gilt für den gesamten Druckbereich. Der Austrittsdruck p_2 war immer kleiner als 10^{-4} Torr und der Eintrittsdruck p_1 war immer größer als 10 Torr, so daß p_2 bei der Berechnung des Gasstromes vernachlässigt werden kann.

Die eingelassene Gasmenge Q ergibt sich aus der Einlaßdauer eines bekannten Gasstromes $\dot{Q}$.

$$Q = \int \dot{Q}\, dt = \int p_1 \cdot L\, dt \qquad (3)$$

Abb.1 zeigt auch das benutzte Gaseinlaßsystem. Es besteht aus einer Kapillare (11) mit einem Durchmesser von r = 0,75 mm und einer Länge l = 198 mm, einem Vorratsvolumen (16), einem Präzisions-Quecksilbermanometer (15), den Gasvorratsflaschen (23) und einem Vakuumpumpstand (20). Alle Teile sind über die notwendigen Ventile miteinander verbunden.

---

*) Die Drücke, Gasmenge und Einlaßrate wurden in Torr, Torr l und Torr l/s angegeben, weil die Meßinstrumente in Torr kalibriert sind. Außerdem ergibt dies eine bessere Möglichkeit zum Vergleich mit früheren Ergebnissen.
1 Torr l = $5{,}5\ 10^{-5}$ Mol = $3{,}3\ 10^{19}$ Moleküle

Der Druck des einzulassenden Gases wurde an zwei Stellen gemessen: vor der Kapillare (11) mit dem Quecksilbermanometer (5), hinter der Kapillare mit einem Thermotron (17).

Nachdem das Gaseinlaßsystem mittels des Vakuumpumpstandes (20) evakuiert wurde, wurden die Zuleitungen von der Gasvorratskammer (23) mehrmals mit dem einzulassenden Gas gespült. Dann wurde das Vorratsvolumen (16) bis zu einem bestimmten Druck mit dem Gas gefüllt. Erst dann wurde die Gasflasche (23) wieder geschlossen. Der Rezipient wird durch Schließen des Ventils (3a) von der Diffusionspumpe getrennt, das Einlaßventil (3b) wird geöffnet und das Ventil (3c) gleichzeitig geschlossen. Das über die Kapillare (11) in den Rezipienten strömende Gas wird quantitativ kondensiert bzw. an der vorher kondensierten Gasschicht adsorbiert. Das Gaseinlaßrohr ist im Rezipienten in einem Winkel von 90° zur Kaltfläche angeordnet. Dadurch wird eine gleichmäßige Verteilung des einströmenden Gases im Rezipienten erreicht, da es zuerst auf die warme Glaswand trifft.

Um definierte Gasraten zu erzielen, wurde der Druck im Vorratsvolumen durch die folgende Regelstrecke konstant gehalten. Das Vorratsvolumen (16) besteht aus einem Faltenbalg mit angeflanschtem Stellmotor (14). Der Druck wird durch den elektrischen Druckmesser*) (12), der eine dem Druck proportionale Spannung abgibt, gemessen. Die abgegebene Spannung wird mit dem am Regelgerät (13) eingestellten Sollwert verglichen. Weichen die Werte voneinander ab, wird der Motor (14) vom Regelgerät angesteuert. Je nach Vorzeichen der Abweichung

---

*) Leybold-Heraeus

wird der Balg komprimiert oder expandiert bis die Abweichung wieder innerhalb der Toleranzgrenze liegt.

Die Schwankungen des Druckes p_1 im Vorratsvolumen (16) konnten kleiner als $\Delta p = \pm 0{,}1$ Torr gehalten werden. Der Druck p_1 wird mit dem Quecksilbermanometer (15) mit einer Genauigkeit $\pm$ 0,05 Torr gemessen. Die maximalen Temperaturschwankungen des mit $T \approx 297$ K in den Rezipienten einströmenden Gases betrugen bei allen Experimenten $\pm$ 1,0 K. Das bedeutet, daß die relative Abweichung der eingelassenen Gasmenge $\Delta Q/Q < 10^{-2}$ gehalten werden kann.

2.3 Druckmessung

Bei der Druckmessung mit einem Ionisationsmanometer ist zu berücksichtigen, daß die Empfindlichkeit der Meßröhre von der Gasart und der Form der Elektrode abhängig ist. Der tatsächliche Druck p ergibt sich aus dem gemessenen Druck p' zu

$$p = f\, p' \,.$$

Der Umrechnungsfaktor f ist für jedes Gas anders. Er wird für viele Gase vom Hersteller der Meßröhre als Relativwert bezogen auf N_2 angegeben.

Auch wenn die Umrechnungsfaktoren für alle zu untersuchenden Gase angegeben sind, ist es zweckmäßig, die individuelle Meßröhre in der eigenen Apparatur zu kalibrieren. Es ist nämlich bekannt, daß bei der Kalibrierung unter verschiedenen Bedingungen recht unterschiedliche Ergebnisse für f erhalten

werden können, weil die Druckmessung durch mehrere, nicht eindeutig erfaßbare Parameter (Elektronenauffängerspannung, Lage der Anode, geometrische Anordnung der Meßröhre) beeinflußt wird.

Die Kalibrierung wurde durch Druckmessung bei Kondensation eines bekannten Gasstromes durchgeführt [16]. Bei dieser Kalibrierung wurden die Gase N_2, O_2, Ar, Kr, Xe, SF_6, CO_2 und D_2 benutzt. Die Kalibrierung ergab, daß für die hier benutzte Ionisationsmanometerröhre der Umrechnungsfaktor $f = 1{,}4\ f_H$, d.h. größer als der vom Hersteller angegebene Wert f_H ist. Die Umrechnungsfaktoren von He, H_2 und Ne wurden nach $f = 1{,}4\ f_H$ berechnet und in Tabelle 1 zusammen dargestellt.

Der Gleichgewichtsdruck p_k des kalten Adsorbats wird im Rezipienten bei Raumtemperatur T_r gemessen. Die gemessenen Werte p_r werden entsprechend der thermischen Transpiration [19]

$$p_k = p_r \sqrt{\frac{T_k}{T_r}}$$

auf die Adsorbattemperatur T_k umgerechnet.

Tabelle 1: Vom Hersteller angegebene und selbst ermittelte Umrechnungsfaktoren für die Ionisationsmanometerröhre VT 971-0015.

Gase	Varian f_H	eigene Messungen, f gemessener Wert	eigene Messungen, f auf N_2 bezogener Wert	Kondensationstemperatur T K
N_2	1,00	1,42	1,00	10,0
O_2	1,22	1,56	1,10	10,0
He	6,22	8,83 (ber.)	6,22	----
Ne	4,22	5,91 (ber.)	4,22	----
Ar	0,85	1,04	0,73	10,0
Kr	0,53	0,794	0,56	10,0
Xe	0,37	0,544	0,38	10,0
SF_6	----	0,530	0,37	10,0
H_2	2,00	2,84 (ber.)	2,00	----
D_2	----	3,31	2,33	4,4

2.4 Temperaturmessung

Vor der Kontaktierung im Kryostaten wurde der zur Temperaturmessung verwendete Kohlewiderstand*) bei der Temperatur des flüssigen Heliums 4,2 K (R = 9,0 kΩ) und des flüssigen Stickstoffs 77 K (R = 0,37 kΩ) einkalibriert. Nach dem Einbau in unmittelbarer Nähe der Kondensationsfläche wurde er für weitere Temperaturen (He: 2,75 - 3,95 K, H_2: 14,42 - 22,06 K, Ne: 25,50 - 28,60 K und N_2: 66,89 - 79,35 K) mit Hilfe eines Dampfdruckthermometers, dessen Meßkammer ebenfalls nahe der Kondensationsfläche angeordnet ist, kalibriert. Zwischen den Dampfdruckbereichen dieser Gase gibt es Lücken, so daß die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes im gesamten Temperaturbereich durch ein Polynom angenähert wurde [20]. Die Abweichung zwischen berechneter und gemessener Temperatur ist $\Delta T/T \sim 0{,}7 \cdot 10^{-3}$.

Es wurde keine Alterung des Widerstandes während der Messungen beobachtet.

---

*) Allen Bradley Co., Milwaukee 4, Wisconsin

3. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

3.1 Durchführung der Messungen

Alle Adsorptionsmessungen wurden in folgender Weise durchgeführt: Das jeweilige Gas*), das als Sorbens dient, wird mit konstanter Einlaßrate bei definierter Erzeugungstemperatur T_k kondensiert. Wie bereits erwähnt, ist die Einlaßöffnung am Rezipienten so angeordnet, daß die Gasmoleküle erst nach mehreren Stößen mit der warmen Rezipientenwand in gleichmäßiger Verteilung zur Kaltfläche (21 cm^2) gelangen. Daher wächst die Kondensatschicht gleichmäßig auf der ganzen Fläche. Durch Variation der Einlaßzeit bei gegebenem $\dot{Q}$ kann die eingelassene Gasmenge und damit die Dicke der Gasschicht variiert werden. Alle untersuchten Gasschichten waren glasartig bis opak.

Nach Erzeugung der Sorbensschicht wird eine definierte Adsorbatmenge (H_2, D_2, He, Ne) mit konstanter Rate bei fester Schichttemperatur in den Rezipienten eingelassen. Die Adsorption erfolgt zunächst bevorzugt in den der Gasphase unmittelbar benachbarten Bereichen des Porensystems der Sorbensschichten, so daß nach der Adsorbatzugabe infolge der Diffusion des Adsorbats in das Innere des Porensystems auf energetisch günstigere Plätze ein allmähliches Absinken des Druckes im Rezipienten beobachtet wird. Um die Diffusion zu beschleunigen und damit die Gleichgewichtsverteilung des Ad-

---

*) Messer Griesheim GmbH, Frankfurt am Main

sorbats möglichst schnell zu erreichen, wird deshalb die Schichttemperatur nach erfolgter Zugabe erhöht. Nach Erreichen des Gleichgewichts - der Dampfdruck ist bei einer definierten Temperatur zeitlich konstant - wird die Temperatur der Schicht variiert und der sich jeweils einstellende Gleichgewichtsdruck im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-8} Torr mit einem Ionisationsmanometer gemessen.

Im Anschluß wird erneut Adsorbat definierter Menge in den Rezipienten eingelassen und die entsprechende Druck-Temperatur-Beziehung gemessen. Dieses Verfahren wird bis zur Sättigung der Sorbensschicht fortgeführt. Die Abb.2 zeigt als Beispiel den D_2-Gleichgewichtsdruck in Abhängigkeit von der Schichttemperatur an einer Xe-Schicht für verschiedene Belegungen. Die Belegung ist in mMol Adsorbat/Mol Adsorbens angegeben. Die Abbildung zeigt, daß die gemessenen Druck-Temperatur-Abhängigkeiten in den gewählten Koordinaten Geraden ergeben. Die Gasmenge (maximal 10^{-3} Torr l), die zum Aufbau des Druckes benötigt wird, ist klein gegenüber der adsorbierten Menge, so daß die gemessene Druck-Temperatur-Abhängigkeit in guter Näherung als Isostere betrachtet werden kann. Die gemessenen Adsorptionsisosteren lassen sich durch die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung

$$\log p = -\frac{\Delta H}{2{,}303\ RT} + B \qquad (4)$$

beschreiben. Dabei ist ΔH die isostere Adsorptionswärme und B die Dampfdruckkonstante. Die Rechnung ergab einen Fehler für die Adsorptionswärme von maximal $\pm$ 3 cal mol^{-1}. Die Reproduzierbarkeit der Adsorptionswärme wurde mit einem Fehler

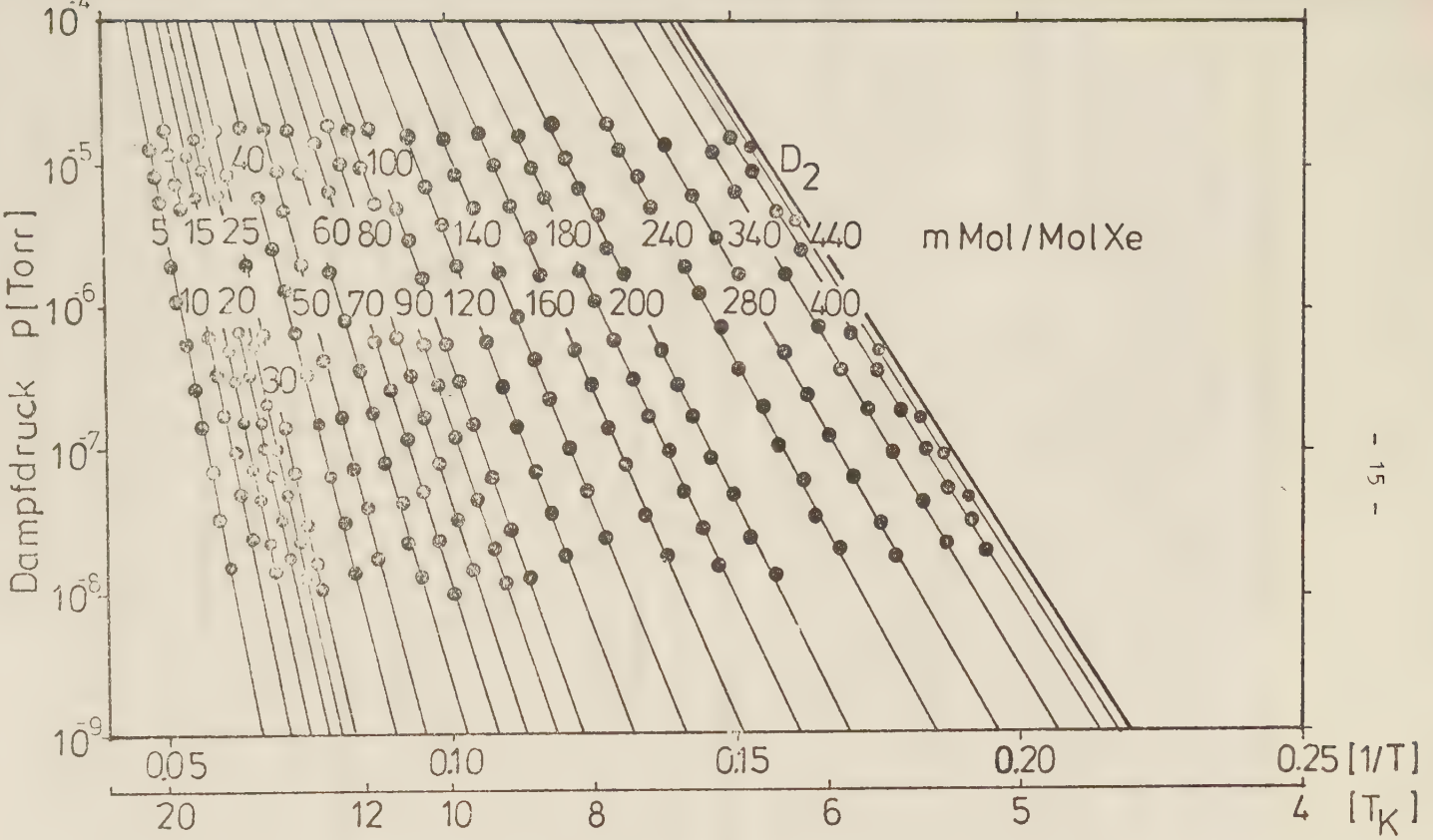

Abb.2 : Adsorptionsisosteren von D_2 an einem Xe-Kondensat (T_k = 13,9 K) für verschiedene Belegungen.

von maximal $\pm$ 5 cal mol^{-1} ermittelt, so daß der maximale Fehler der isosteren Adsorptionswärme $\pm$ 8 cal mol^{-1} betrug. Ein Vergleich dieser Isosteren mit der Dampfdruckkurve des reinen Deuteriums [21] zeigt (siehe Abb.2), daß sich der Dampfdruck durch Adsorption erheblich erniedrigen läßt und daß die isostere Adsorptionswärme des D_2 mit zunehmender Belegung abnimmt.

Die Messung von Isosteren ist in diesem Temperaturbereich wegen der kleinen Wärmekapazitäten und der sich somit ergebenden Möglichkeit einer schnellen Gleichgewichtseinstellung vorteilhafter als die Aufnahme von Isothermen.

Die Adsorptionsmessungen wurden unterhalb von 12 K für Ar, 16 K für Kr, 20 K für Xe und 25 K für SF_2 durchgeführt. Bei höheren Temperaturen ändert sich die Struktur der Schicht und damit auch die Adsorptionskapazität.

3.2 Einfluß der Erzeugungsbedingungen auf die Adsorptionskapazität der Gaskondensate

Zur Ermittlung des Einflusses der Erzeugungsbedingungen auf die Struktur der Gasschichten wurden die Adsorptionskapazitäten der unter verschiedenen Bedingungen (Temperatur, Wachstumsgeschwindigkeit und Schichtdicke) erzeugten Gaskondensate gemessen. Die aus den Isosteren berechneten Adsorptionswärmen ΔH und Dampfdruckkonstanten B sind im Anhang angegeben.

3.2.1 Einfluß der Erzeugungstemperatur

Das Adsorptionsverhalten des Wasserstoffs wurde an Ar-, Kr-, Xe- und SF_6-Kondensaten untersucht, die bei unterschiedlichen Temperaturen (vgl. Anhang) mit gleicher Einlaßrate ($\dot{Q}_{Gas}$ = $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ Torr·l/s)und gleicher kondensierter Gasmenge (Q_{Gas} = 36,0 Torr·l) erzeugt wurden.

Abb.3 zeigt die Adsorptionswärme des Wasserstoffs an Kr-Kondensaten in Abhängigkeit von der Belegung für verschiedene Erzeugungstemperaturen im Bereich von 3,9 K ~ 19,5 K. Mit abnehmender Temperatur von 19,5 K bis 13,9 K wird bei jeweils konstanter Belegung eine Verschiebung der Adsorptionswärmen zu höheren Werten beobachtet und die Verdampfungswärme des reinen H_2 wird bei immer größeren Belegungen erreicht, d.h. die Sorptionskapazität wächst mit abnehmender Temperatur. Im Bereich von 13,9 K bis 10,0 K verschieben sich die Adsorptionswärmen wenig und für Temperaturen unterhalb von 10,0 K wird eine Verschiebung zu niedrigen Werten beobachtet.

In den gezeigten Kurven sind Bereiche vorhanden, in denen die Adsorptionswärme von der Belegung nahezu unabhängig ist. Besonders deutlich ist diese Erscheinung für eine Erzeugungstemperatur von 10,0 K. Es werden deutlich drei Stufen bei 650, 520 und 390 cal mol^{-1} beobachtet.

Um den Einfluß der Erzeugungstemperatur auf die verschiedenen Sorbentien deutlich hervortreten zu lassen, ist in Abb.4 die Adsorptionswärme einer festen Belegung (10 mMol H_2/Mol Sorbens)

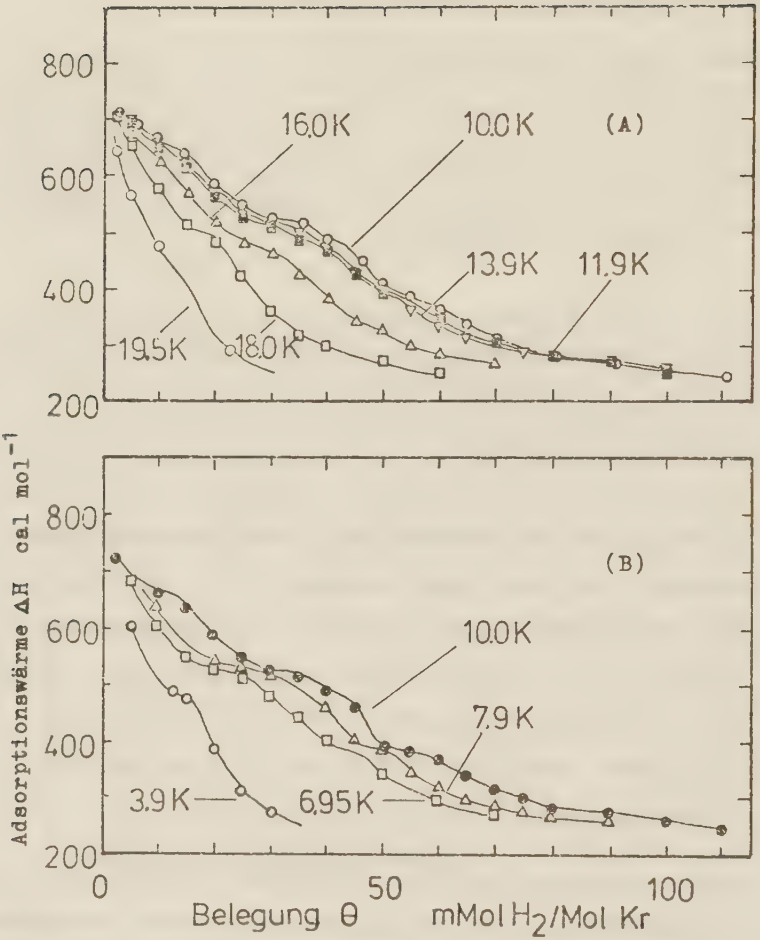

Abb.3 Die Adsorptionswärme des Wasserstoffs in Abhängigkeit von der Belegung an bei verschiedenen Temperaturen erzeugten Kr-Kondensaten: (A) 19,5 - 10,0 K

(B) 10,0 - 3,9 K

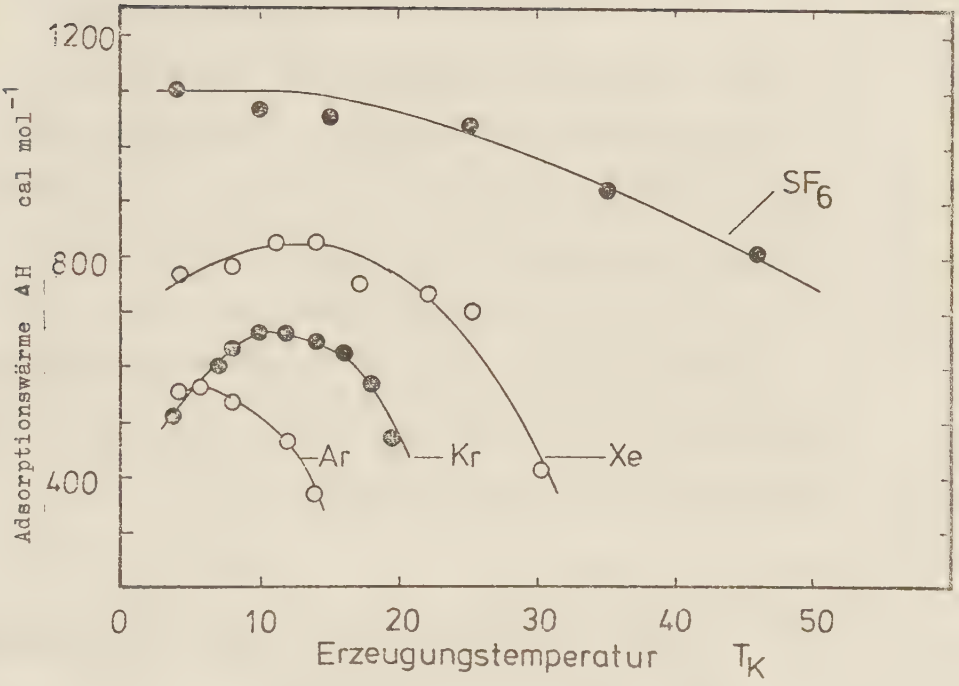

Abb.4 : Die Adsorptionswärme von H_2 an Ar, Kr, Xe und SF_6 Kondensaten in Abhängigkeit von der Erzeugungstemperatur bei einer Belegung von 10 mMol/Mol .

in Abhängigkeit von der Erzeugungstemperatur dargestellt. Bei höheren oder kleineren Belegungen verschieben sich die Kurven nach unten bzw. nach oben, wobei ihr Verlauf im wesentlichen erhalten bleibt. In allen vier Fällen steigt die Adsorptionswärme mit abnehmender Erzeugungstemperatur bis zu einem für jedes Adsorbens charakteristischen Bereich maximaler Adsorptionswärme an. Bei niedrigen Erzeugungstemperaturen ergibt sich eine Abnahme der Adsorptionswärme für Ar-, Kr- und Xe-Kondensate. Bei SF_6-Kondensaten wurde die Abnahme der Adsorptionswärme im untersuchten Temperaturbereich nicht beobachtet. Weiterhin findet man eine Zunahme der maximalen Adsorptionsenergie innerhalb der Reihe A - SF_6 von 560 für A bis auf 1100 cal/Mol für SF_6.

3.2.2 Einfluß der Schichtdicke und der Wachstumsgeschwindigkeit auf die Adsorptionskapazität

Zur Untersuchung des Einflusses der Schichtdicke (kondensierte Gasmenge Q_{Gas}) und der Wachstumsgeschwindigkeit (Gaseinlaßrate $\dot{Q}_{Gas}$) wurde bei definierten Erzeugungstemperaturen eine konstante Adsorbatmenge mit unterschiedlichen Einlaßraten kondensiert bzw. die abgeschiedene Menge bei fester Einlaßrate variiert.

Diese Experimente wurden mit Xe als Sorbens und bei Temperaturen von 4,27, 13,9 bzw. 22,0 K durchgeführt. Bei der Temperatur von 13,9 K besitzen die Xe-Kondensate eine maximale Sorptionskapazität, während bei den anderen beiden

Temperaturen (4,27 K und 22,0 K) deutlich niedrigere Sorptionskapazitäten erzielt werden (vgl. Abb.4).

Abb.5a, b und c zeigen die Adsorptionswärme von H_2 an den bei Temperaturen von 4,27 K, 13,9 K und 22,0 K erzeugten Xe-Kondensaten in Abhängigkeit von der Belegung θ mit der Schichtdicke als Parameter. Die Dichte von Xe-Kondensaten bei T = 20,0 K ist 3,0 g/cm^2 [13]. Eine kondensierte Menge von 1 Torr·l/cm^2 entspricht dann einer Schichtdicke von 27 μ. Das bedeutet, daß die kondensierten Mengen von Q_{Xe} = 9,0, 36,0 bzw. 72,0 Torr·l Schichtdicken von 11,6, 46,3 bzw. 92,6 μ entsprechen. Die Abbildungen zeigen, daß mit zunehmender Schichtdicke die Adsorptionswärme bei gleicher Belegung kleiner wird. Der Einfluß der Schichtdicke auf die Adsorptionswärme der Kondensate ist am größten für eine Erzeugungstemperatur von 22 K, während für Erzeugungstemperaturen von 13,9 bzw. 4,27 K ein nur geringer Einfluß festgestellt wird. Für Temperaturen oberhalb von 13,9 K wird die Abhängigkeit der Sorptionskapazität von der Schichtdicke mit zunehmender Temperatur stärker.

Abb.6a, b und c zeigen die Adsorptionswärme von H_2 an den bei den jeweiligen Temperaturen erzeugten Xe-Kondensaten in Abhängigkeit von der Belegung θ mit der Gaseinlaßrate als Parameter. Einlaßraten $\dot{Q}_{Xe}$ von 0,5, 1,0 und 3,0·10^{-2} Torr·l/s entsprechen Kondensationsraten von 0,8, 1,6 und 4,8·10^{16} Molekülen/cm^2·s bzw. einem Schichtdickenwachstum von 15, 30 und 91 Å/s. Mit zunehmender Einlaßrate nimmt die Adsorptionswärme bei gleicher Belegung der bei 22,0 K erzeugten Konden-

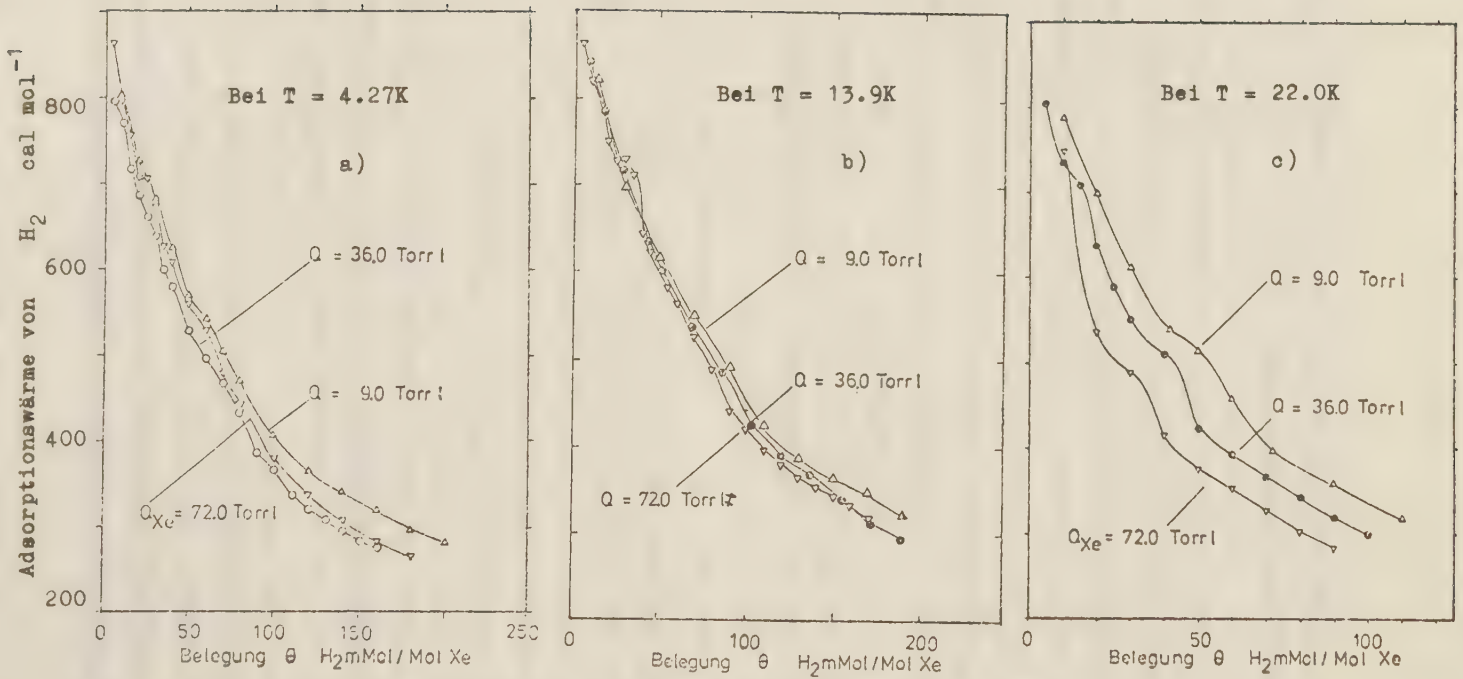

Abb.5 : Die Adsorptionswärme von H_2 an den bei Temperaturen von 4.27K, 13.9K bzw 22.0K erzeugten Xe Kondensaten in Abhängigkeit von der Belegung mit der Schichtdicke als Parameter .

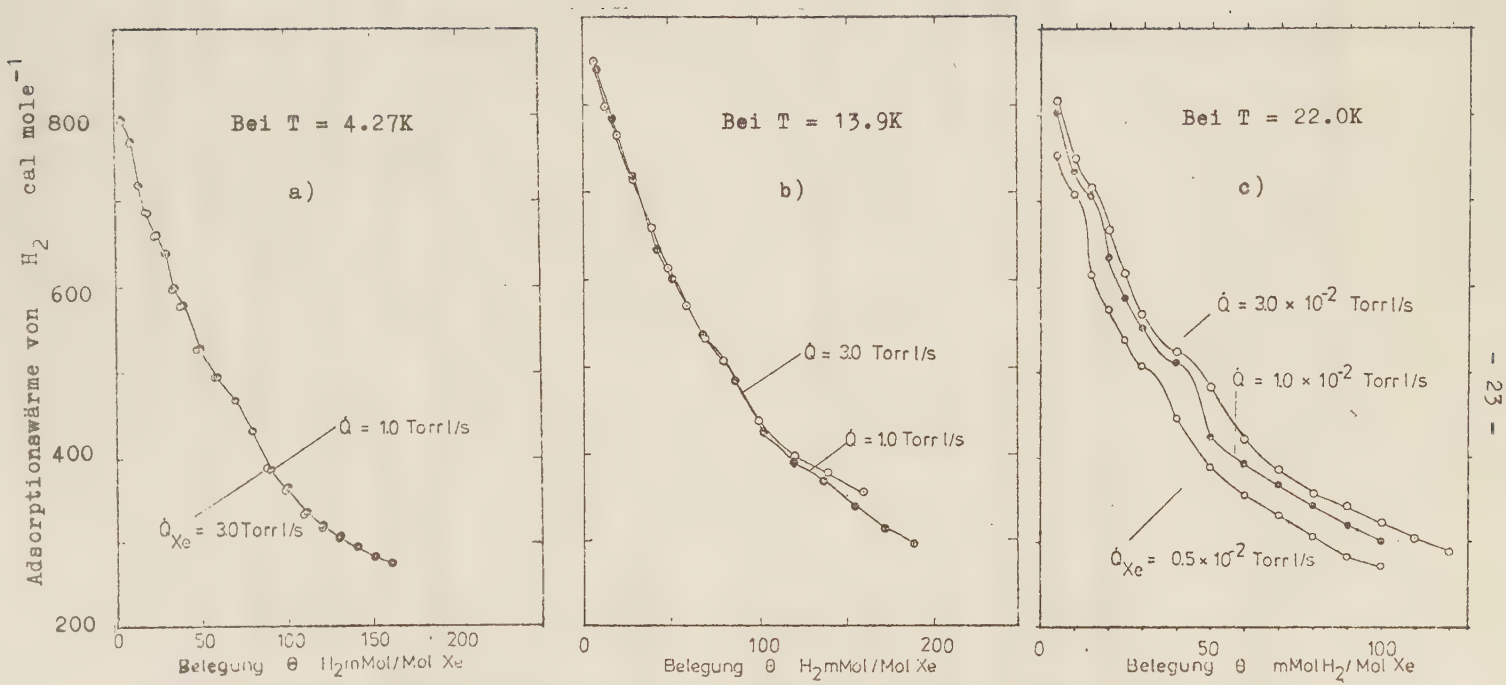

Abb.6 : Die Adsorptionswärme von H_2 an den bei Temperaturen von 4.27K, 13.9K bzw 22.0K erzeugten Xe Kondensaten in Abhängigkeit von der Belegung mit der Gaseinlaßrate als Parameter . Die insgesamt kondensierte Xe-Menge beträgt 36,0 Torr·l.

sate zu, während dieser Parameter bei Erzeugungstemperaturen von 13,9 K und 4,27 K fast keinen Einfluß auf die Sorptionskapazität der Schichten hat.

3.3 Adsorption von H_2, D_2, Ne und He

Zur Untersuchung der Wechselwirkung verschiedener Adsorbate mit Kondensaten der Gase Ar, Kr, Xe und SF_6 wurden diese bei Temperaturen von 5,6, 10,0, 11,2 bzw. 10,0 K erzeugt. Bei diesen Temperaturen besitzen die Schichten die größte Sorptionskapazität (vgl. Abb.4). Die Abscheidungsrate beträgt $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ Torr·l/s und die insgesamt kondensierte Menge 36,0 Torr·l.

3.3.1 Adsorption von H_2 an Ar, Kr, Xe und SF_6

Die isostere Adsorptionswärme des Wasserstoffs an Ar-, Kr-, Xe- und SF_6-Kondensaten in Abhängigkeit von der Belegung ist in Abb.7 dargestellt. Mit zunehmender Belegung nimmt die Adsorptionswärme ab, um bei Sättigung der Schichten die Verdampfungswärme des reinen H_2 von ca. 200 cal mol^{-1} zu erreichen. Innerhalb der Reihe Ar, Kr, Xe und SF_6 nimmt die Adsorptionsenergie bei gleicher Belegung stark zu und die Sorptionskapazität der Kondensate wächst beträchtlich. Ferner zeigen die Kurven Andeutungen von Stufen. Besonders deutlich ausgebildet sind diese Bereiche bei Kr-Kondensaten.

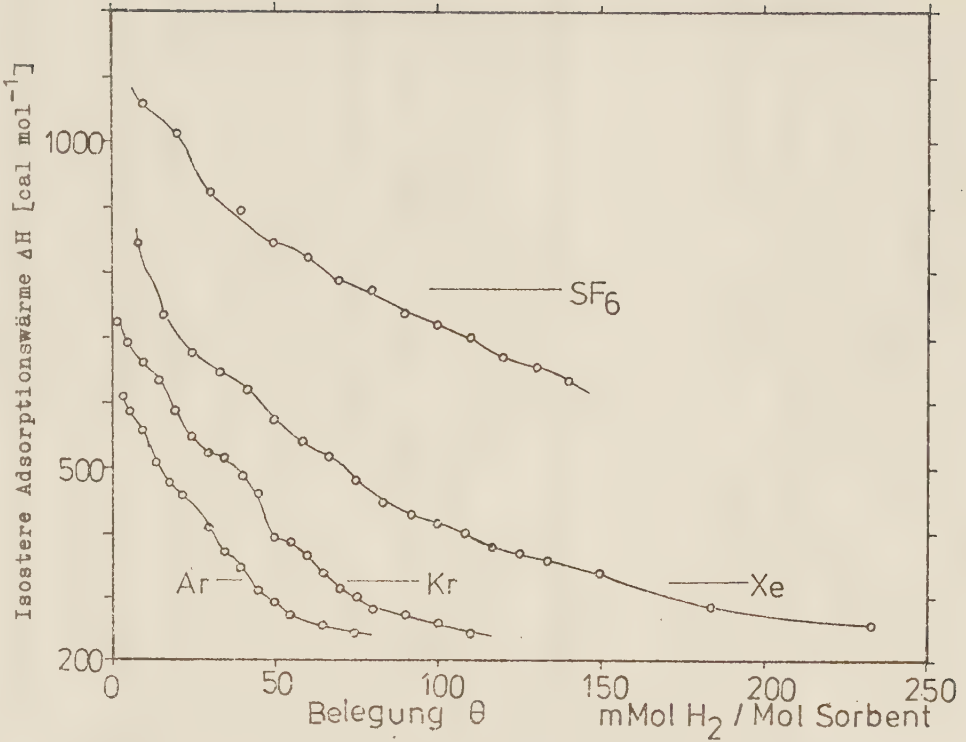

Abb.7 Die Adsorptionswärme von H_2 an Ar-, Kr-, Xe- und SF_6-Kondensaten, die bei optimalen Temperaturen (5,6 K, 10,0 K, 13,9 K und 10,0 K) erzeugt wurden, in Abhängigkeit von der Belegung.

Abb.8 zeigt die aus der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung gewonnene Dampfdruckkonstante B in Abhängigkeit von der Belegung für das System H_2/Kr. Die Dampfdruckkonstante ist im gesamten Belegungsbereich größer als die Dampfdruckkonstante der reinen Phase 3,37 [7] . Mit zunehmender Belegung werden Maxima und Minima durchlaufen, wobei die Maxima bei Belegungen auftreten, bei denen die Stufen im Verlauf der Adsorptionswärme beobachtet werden.

3.3.2 Adsorption von He, H_2, D_2 und Ne an Xe-Kondensaten

Abb.9 zeigt die Adsorptionswärme von He, H_2, D_2 und Ne an Xe-Kondensaten in Abhängigkeit von der Belegung. Mit zunehmender Belegung nimmt die Adsorptionswärme zunächst stärker ab und sie nähert sich im weiteren Verlauf der Verdampfungswärme der jeweiligen reinen Komponente (448, 278 bzw. 183 cal mol^{-1} für Ne, D_2 bzw. H_2) [21,22,23]. Die Adsorptionswärme von Ne ist für kleine Belegung kleiner als die des Wasserstoffs und Deuteriums, während sie bei höheren Belegungen größer ist. Die Adsorptionswärme des Heliums ist erheblich kleiner als die der anderen Adsorbate.

Den Dampfdrücken von Ne und D_2 im Bereich von 10^{-9} - 10^{-4} Torr entsprechen Temperaturen oberhalb von 5 K, während sie für H_2 im Bereich von 3 - 5 K liegen. Die Temperatur des Verdampferkryostaten kann oberhalb von 5 K sehr genau reguliert werden, da die Kühlung nur mit gasförmigem Helium erfolgt [17]. Unterhalb von 5 K wird mit einem 2-Phasengemisch aus flüssigem und dampfförmigem He gekühlt. Bei dieser

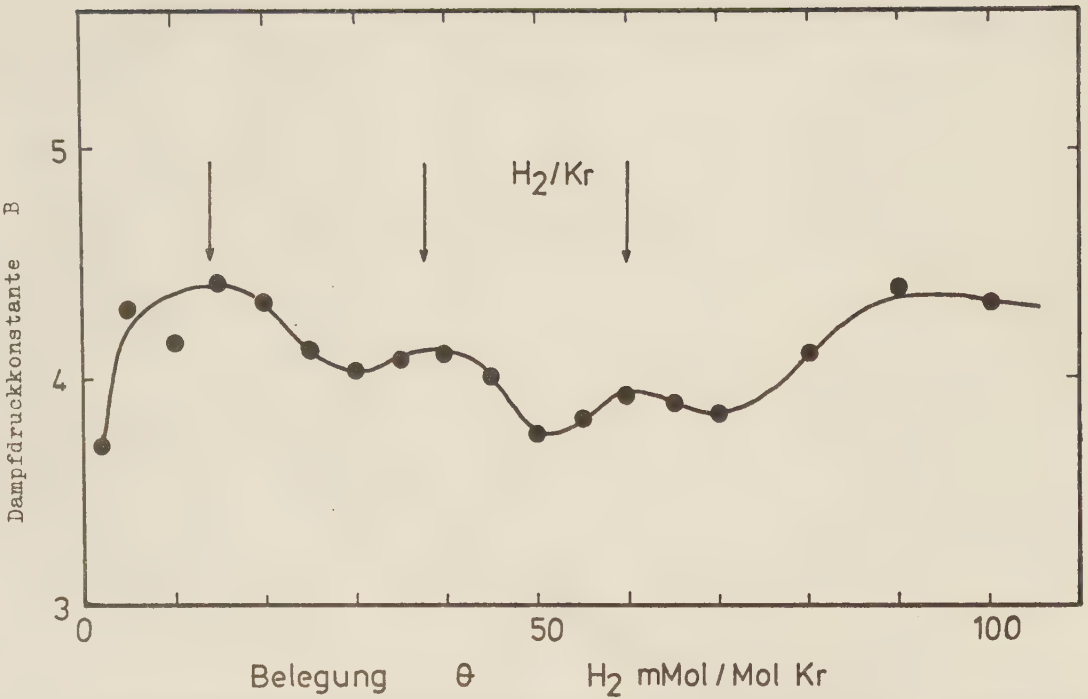

Abb.8 : Dampfdruckkonstante von H_2 an einem Kr-Kondensat (T_K = 10,0 K) in Abhängigkeit von der Belegung.

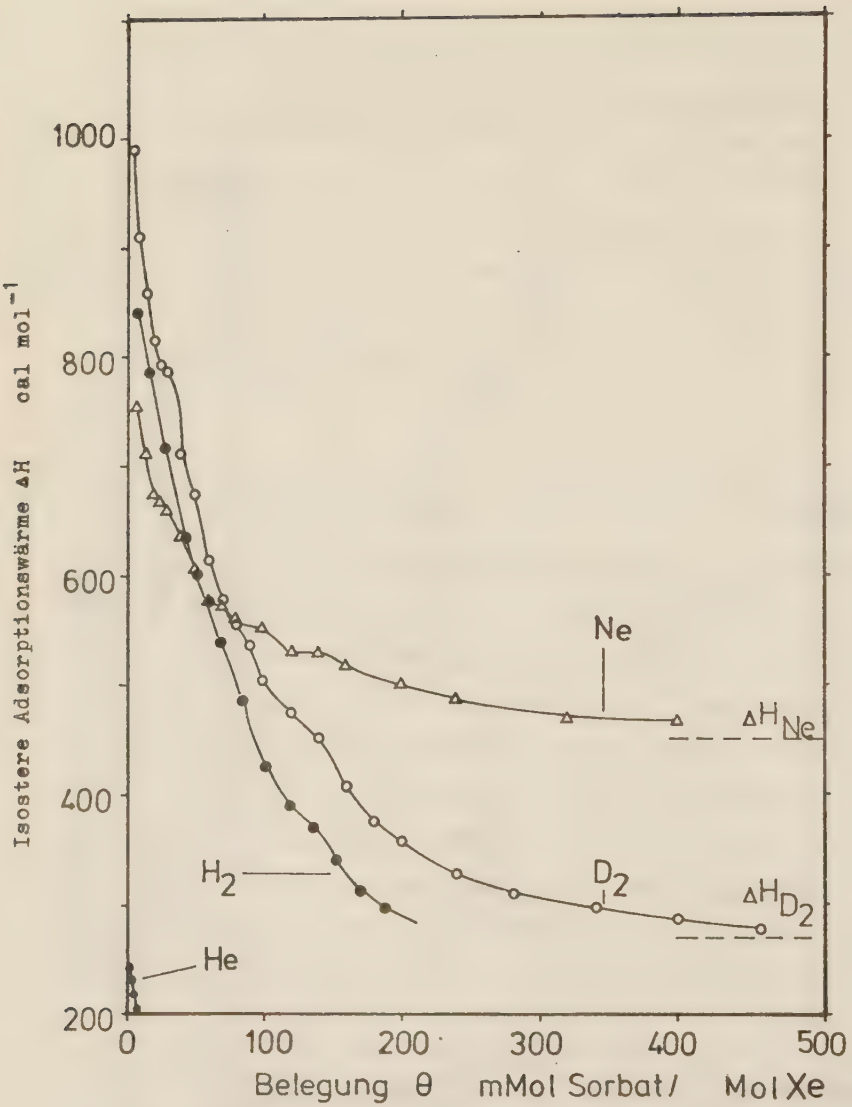

Abb.9 : Die Adsorptionswärme von He, H_2, D_2 und Ne an Xe Kondensaten (T_k = 13,9 K) in Abhängigkeit von der Belegung.

Kühlungsart treten im Bereich von 4 - 5 K starke Schwankungen des Massendurchsatzes auf, die eine genaue Temperatureinstellung nicht mehr erlauben. Deshalb konnten die Messungen mit Ne und D_2 im Gegensatz zu H_2 bis zur vollständigen Sättigung der Xe-Schicht durchgeführt werden. Für He konnte nur bis zu Belegungen von 4 mMol/Mol gemessen werden, da die Adsorptionswärmen des He extrem klein sind und die mit dieser Anordnung erreichbare tiefste Temperatur nur 3 K beträgt.

3.3.3 Adsorption von He an Ar-, Kr-, Xe- und SF_6-Kondensaten bei sehr niedrigen Belegungen

Wie bereits erwähnt, treten bei höheren Temperaturen irreversible Änderungen der Kondensatstruktur unter Verringerung der Sorptionskapazitäten auf. Deshalb sind die Adsorptionsmessungen zu niedrigen Belegungen hin begrenzt, da die Adsorptionswärme mit abnehmender Belegung stark anwächst und dementsprechend immer höhere Temperaturen benötigt werden, um im vorgegebenen Druckbereich von 10^{-8} - 10^{-4} Torr messen

zu können. Da He verglichen mit den anderen Adsorbaten H_2, D_2 und Ne sehr viel kleinere Adsorptionswärmen besitzt, können mit diesem Adsorbat die Sorptionsmessungen bis zu extrem niedrigen Belegungen hin ausgedehnt werden.

Alle Kondensate wurden mit gleicher Einlaßrate $\dot{Q}_{Gas}$ von $3{,}0 \cdot 10^{-2}$ Torr·l/s und gleicher kondensierten Gasmenge Q_{Gas} von 108 Torr·l bei Temperaturen von 5,6 K, 10,0 K, 13,9 K bzw. 10,0 K für Ar, Kr, Xe bzw. SF_6 erzeugt.

Wie bereits erwähnt, wurde für die zum Aufbau des Druckes benötigte Menge im ungünstigsten Fall 5% der adsorbierten Menge erhalten, um die gemessene p-1/T-Abhängigkeit in guter Näherung als Isostere betrachten zu können. Bei der Messung wurde das minimale Konzentrationsverhältnis θ für die insgesamte kondensierte Menge von 36 Torr·l angegeben:

$$\theta_{min} = 10^{-4} \text{ Torr·l}/(36 \text{ Torr·l} \times 0{,}05)$$

$$= 5{,}6 \cdot 10^{-2} \text{ mMol/Mol}$$

Um die Messungen bis zu Belegungen von ca. 10^{-2} mMol/Mol ausdehnen zu können, wurde die kondensierte Gasmenge auf Q = 108 Torr·l erhöht.

In Abb.10 ist die Adsorptionswärme des Heliums an Ar-, Kr-, Xe- und SF_6-Kondensaten in Abhängigkeit von der Belegung im halb-logarithmischen Maßstab dargestellt. Im Bereich $\theta \lesssim 10^{-1}$ He mMol/Mol Sorbens wird die Adsorptionswärme von der Belegung unabhängig und nimmt innerhalb der Reihe Ar -

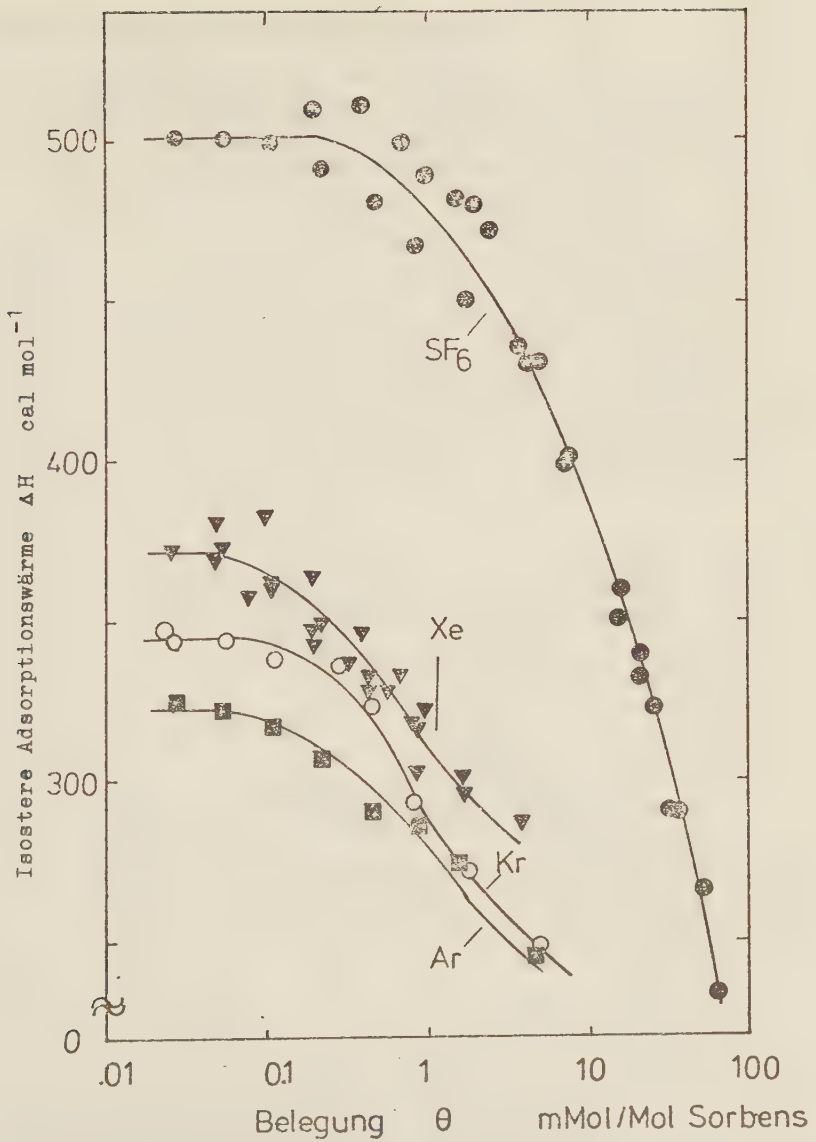

Abb.10 : Die Adsorptionswärme von He an Ar, Kr, Xe und SF_6 Kondensaten in Abhängigkeit von der Belegung

SF_6 zu. Abb.11 zeigt die entsprechenden Dampfdruckkonstanten B des Heliums in Abhängigkeit von der Belegung. Mit zunehmender Belegung nimmt die Dampfdruckkonstante von He an Ar-, Kr- und Xe-Kondensaten stark zu.

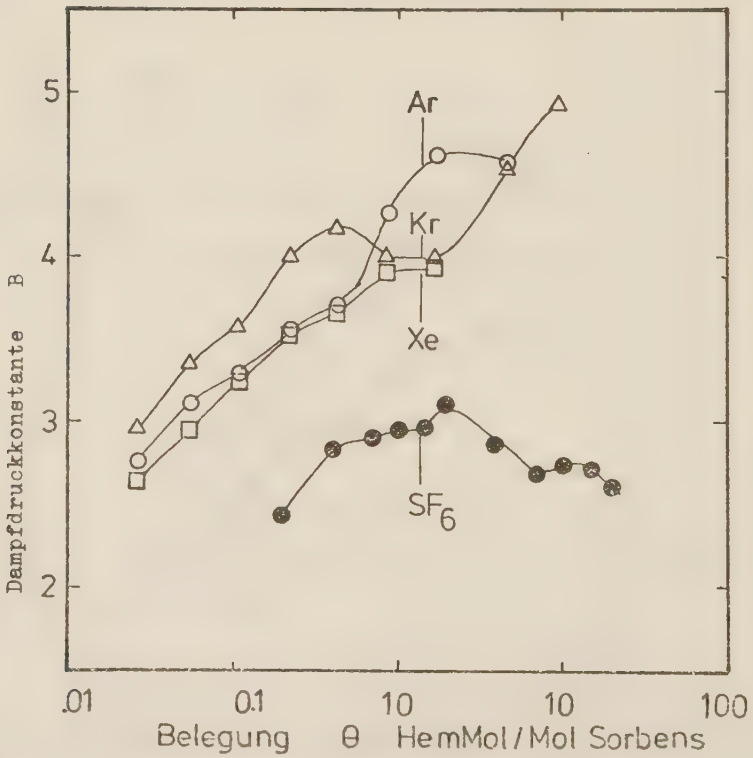

Abb.11 : Dampfdruckkonstante von He an Ar, Kr, Xe und SF_6 Kondensaten in Abhängigkeit von der Belegung

4. DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

Die Diskussion wird wie folgt geführt: Zunächst wird die Anwendbarkeit verschiedener Adsorptionstheorien auf die vorliegenden Meßergebnisse geprüft. Dazu werden die Ergebnisse als Isothermen dargestellt. Diese Darstellung ermöglicht es, mittels der BET (Brunauer-Emmett-Teller), der DRK (Dubinin-Radushkevich-Kaganer) und der Extrapolations-Methode die Oberfläche der Gaskondensate zu ermitteln und die Werte untereinander zu vergleichen. Im Anschluß wird der Einfluß der Erzeugungsbedingungen auf die Größe der Oberfläche der Kondensate behandelt [24-36].

In einem weiteren Teil der Arbeit wird dann die Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkung diskutiert und es werden Aussagen über die energetische Struktur der Kondensate gemacht.

4.1 Darstellung der Ergebnisse als Isothermen

Die adsorbierte Menge Θ als Funktion des Druckes p bei jeweils konstanter Temperatur T wird als Adsorptionsisotherme bezeichnet.

$$\Theta = \left[f(p) \right]_T$$

Bei der Untersuchung von Adsorptionsprozessen sind Isothermen die gebräuchlichsten p-T-Θ-Darstellungen. Ihre Form liefert unmittelbar Informationen über den Adsorptionsprozeß, während aus dem Verlauf von Adsorptionsisosteren und Isobaren

$$p = \left[p(T)\right]_\theta$$

$$\theta = \left[\theta(T)\right]_p$$

solche Aussagen schwieriger zu ziehen sind. Die drei Darstellungsformen sind jedoch untereinander gleichwertig. Die Messung von Isothermen wird wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Sorbentien, Schwierigkeiten bei ihrer thermischen Kontaktierung und den daraus resultierenden langen Einstellzeiten des Gleichgewichts bei einer Temperaturänderung gegenüber der Messung von Isosteren bevorzugt. Die Gasschichten besitzen jedoch bei tiefen Temperaturen eine gute Wärmeleitfähigkeit, ihre Wärmekapazität ist gering und die Kontaktierung mit dem Substrat ist ausgezeichnet. Aus diesen Gründen werden in der vorliegenden Arbeit Isosteren gemessen.

Abb.12a zeigt einige Adsorptionsisothermen von D_2 an Xe-Kondensaten (T_k = 13,9 K), die aus den gemessenen Isosteren (vgl. Abb.2) und den im Anhang tabellierten Daten bestimmt wurden, in doppelt-logarithmischer Darstellung. In der logarithmischen Darstellung ergeben sich gegen die Abszisse gekrümmte Kurven. Die Steigung ist für kleine Belegungen besonders groß. Bei größeren Belegungen wird die Steigung der Isothermen kleiner und in dem dargestellten Druckbereich sind die Isothermen von 12 K, 10 K und 8 K fast gerade. Das deutet darauf hin, daß bei zunehmender Belegung die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung gegenüber der Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkung zunimmt. Die Isothermen von 5 K, 6 K und 7 K sind im höheren Belegungsbereich $\theta \gtrsim 250$ mMol/Mol Xe

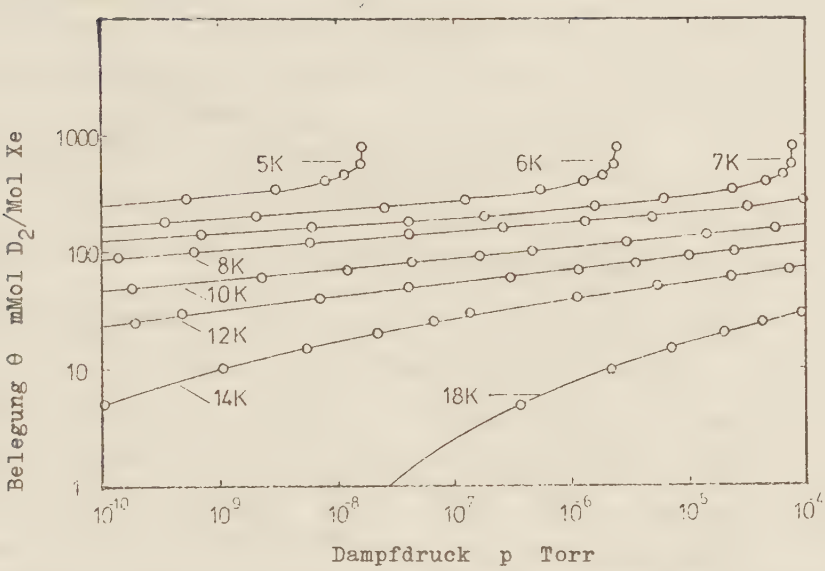

Abb.12a : Isothermen von D_2 an einem Xe-Kondensat (T_k = 13,9 K).

gegen die Ordinate gekrümmt. Bei Sättigung der Sorbensschicht ($\theta \gtrsim$ 500 mMol/Mol Xe) schließlich wird der dem reinen Adsorbat zugehörige, der jeweiligen Temperatur entsprechende Gleichgewichtsdruck erreicht (vgl. Abb.12a). Unter diesen Bedingungen wird das Adsorbat kondensiert, so daß der Druck unabhängig von der Belegung ist. Der dargestellte Verlauf der Isothermen zeigt, daß verschiedene Adsorptionsprozesse, von der Monoschichtenadsorption über die Mehrschichtenadsorption bis schließlich zur Kondensation stattfinden.

Für die anderen Adsorbate erhält man ähnliche Isothermen. Abb.12b zeigt z.B Isothermen von H_2 an einem Kr-Kondensat (T_k = 10,0 K). Für He wurden Isostere bis zu sehr niedrigen Belegungen gemessen. Deshalb kann für dieses Adsorbat das Verhalten der Isothermen bei niedrigen Belegungen beobachtet

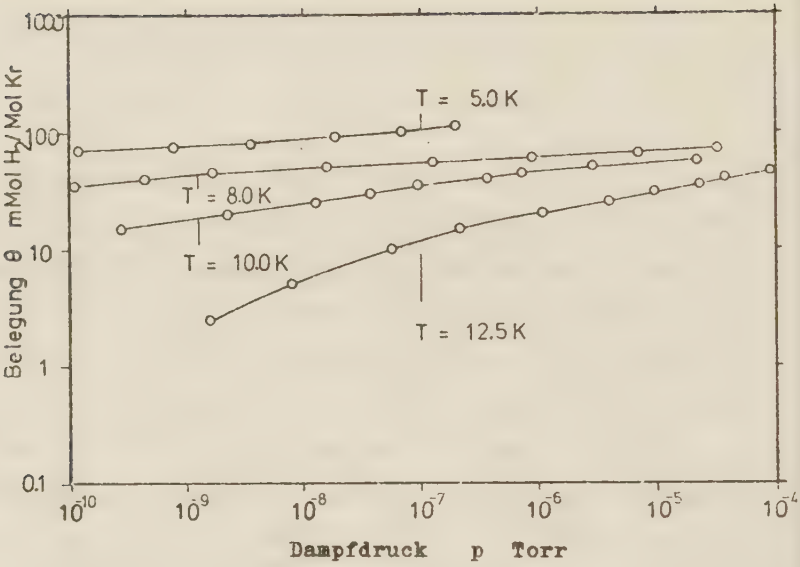

Abb.12b : Isosteren von H_2 an einem Kr-Kondensat (T_k = 10,0 K).

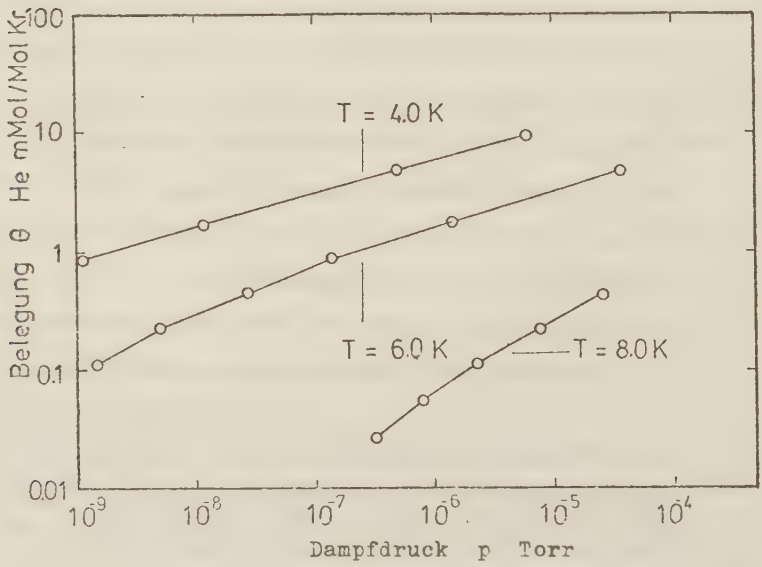

Abb.12c : Isothermen von He an einem Kr-Kondensat (T_k = 10,0 K

werden. Nach dem Henry'schen Gesetz [37] sollte bei geringen Belegungsgraden und niedrigen Drücken zwischen der Belegung und dem Druck die Beziehung

$$\theta = c \cdot p$$

gelten, wobei c eine temperaturabhängige Konstante ist.

Abb.12c zeigt die Isothermen von He an Kr-Kondensaten (T_K = 10,0 K). In dem Bereich $\theta \lesssim 0{,}1$ mMol He/Mol Kr erreicht die Steigung fast 45°. Bei allen der bisher untersuchten Gaskondensate wurde eine nur näherungsweise Gültigkeit dieses Gesetzes und zwar jeweils nur für He als Adsorbat gefunden. Diese Ergebnisse werden von Hobson auch für die Adsorption von Edelgasen an porösem Silber bestätigt, wobei bei diesen Untersuchungen sogar bis zu Belegungen von $\theta = 10^{-8}$ gemessen wurde.

In Abb.13 wurden die Isothermen von He an Ar-, Kr-, Xe- und SF_6-Kondensaten bei einer Temperatur von 8,0 K dargestellt. Bei gleichem Dampfdruck p wächst θ in der Reihenfolge Ar, Kr und Xe, während die Isotherme von SF_6 bei sehr viel höheren Belegungen liegt. Das deutet auf die extrem große Adsorptionskapazität der SF_6-Kondensate für He hin.

Abb.14 zeigt die Isothermen von He, D_2 und Ne an Xe-Kondensaten (T_K = 13,9 K) bei den Temperaturen T = 8,0 K und 12,5 K. Bei 12,5 K liegt die Ne-Isotherme unterhalb der D_2-Isothermen, während sie bei 8,0 K oberhalb liegt. Der Neigungswinkel der Ne-Isothermen ist deutlich größer als der der D_2-Isothermen. Das deutet darauf hin, daß die Adsorbat-Adsorbat-Wechsel-

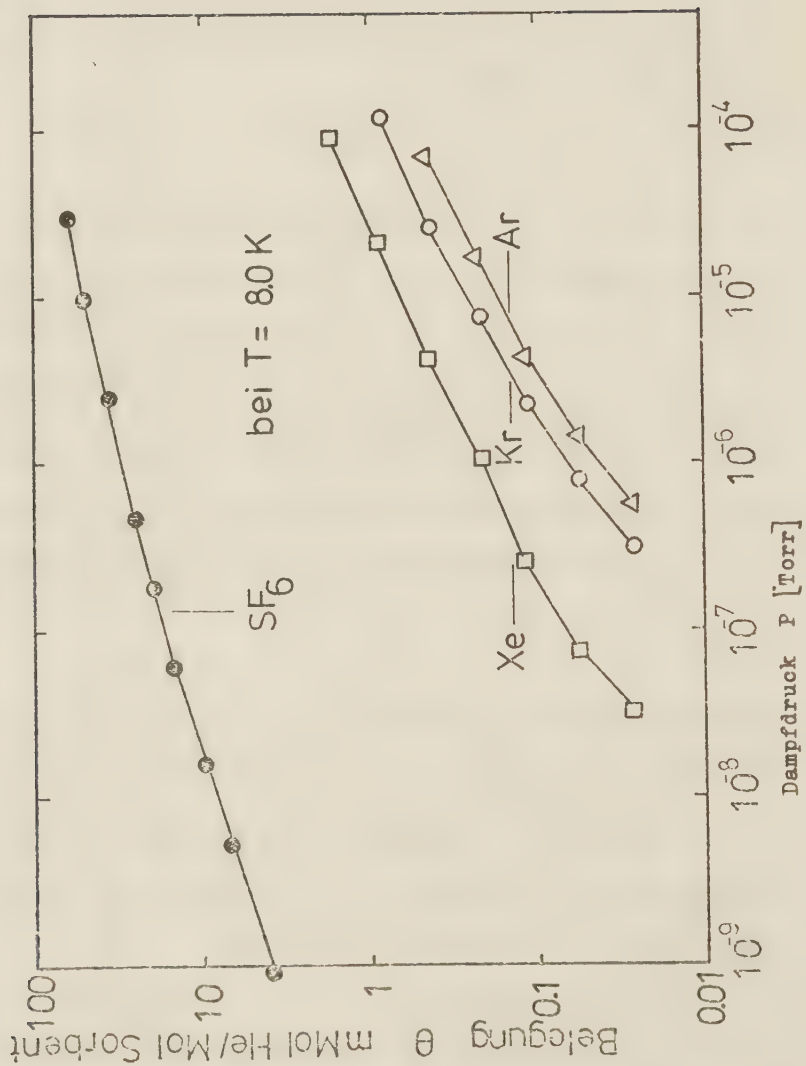

Abb.13 Die Isothermen von He an Ar-, Kr-, Xe- und SF_6-Kondensaten, die bei optimalen Temperaturen (5,6 K, 10,0 K, 13,9 K und 10,0 K) erzeugt wurden, bei einer Temperatur von 8,0 K.

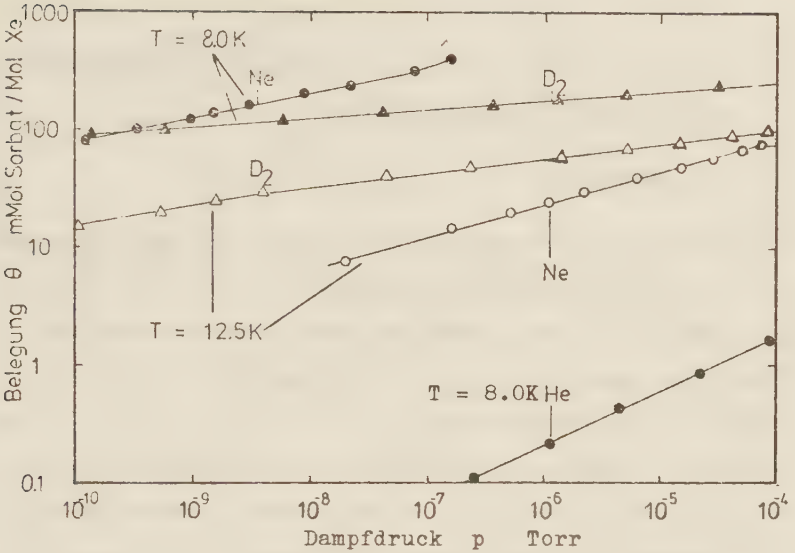

Abb.14 : Isothermen von He, D_2 und Ne an Xe Kondensaten(T_K=13.9K) bei den Temperaturen 8.oK und 12.5K

wirkung bei dem System Ne/Xe wesentlich größer ist als bei D_2/Xe. Bei der Temperatur T = 8,0 K liegt die Isotherme von He weit unter den Isothermen von den anderen Adsorbaten.

4.2 Oberflächenbestimmung

Von großem Interesse bei der physikalischen Adsorption ist die Bestimmung der aktiven Oberflächen, des Porenradius sowie der Struktur des festen Substrates. Hier werden verschiedene Oberflächenbestimmungsmethoden diskutiert und, wie bereits erwähnt, wird die Anwendbarkeit der BET- sowie der DRK-Isothermen auf die vorliegenden Messungen geprüft.

4.2.1 BET-Isothermen des Typs I-V und Oberflächenbestimmung mittels der BET-Methode (Typ II)

a. BET-Isothermen

Entsprechend einem Vorschlag von Dubinin et.al.[30,32] werden die Poren unterschiedlicher Sorbentien ihrer Größe nach klassifiziert und dem jeweiligen Porentyp bestimmte BET-Isothermen zugeordnet. Diese Einteilung ist in Tabelle 2 aufgeführt und BET-Isothermen des Typs I bis V sind in Abb.15 schematisch dargestellt, wobei p_o der Sättigungsdruck des reinen Adsorbats ist. Die von Dubinin et.al. vorgenommene Klassifizierung ist zur Charakterisierung von Sorbentien und wurde deshalb von der "International Union of Pure and Applied Chemistry" (IUPAC) übernommen.

Tabelle 2: Die Klassifikation der Porengröße nach Dubinin und BET-Isothermen

Typ	Porengröße	BET-Isothermen
Mikroporen	< 20 Å	Typ I
Mesoporen	20 Å - 500 Å	Typ II und IV
Makroporen	> 500 Å	Typ III und V
Nicht-poren		Typ III

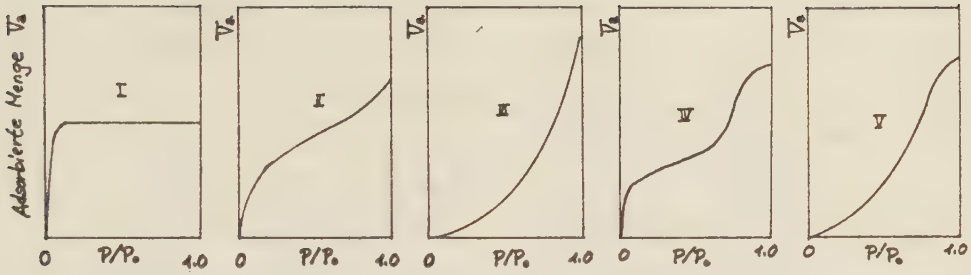

Abb.15 : Schematische Darstellung von BET-Isothermen des Typs I - V

Wie bereits erwähnt, wurden die Messungen der Isosteren von Ne und D_2 bis zur Sättigung der porösen Kondensate durchgeführt, so daß für diese Adsorbate ein Vergleich mit den BET-Isothermen I-V möglich ist. Abb.16 zeigt die Isothermen von D_2 und Ne in linearer Darstellung. Der Verlauf dieser Isothermen entspricht dem von Brunauer et.al. definierten Isothermentyp II (siehe Abb.15) und dementsprechend besitzen Gaskondensate Mesoporen, d.h. Poren mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 20 - 500 Å.

b. Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode

Der Adsorptionsprozeß an Sorbentien, deren Isothermen dem BET-Typ II zuzuordnen sind, wird durch die Adsorptionstheorie von Brunauer, Emmett und Teller (BET) beschrieben. Ferner ist eine Bestimmung der aktiven Oberfläche mittels der sog. BET-Methode möglich [34-36].

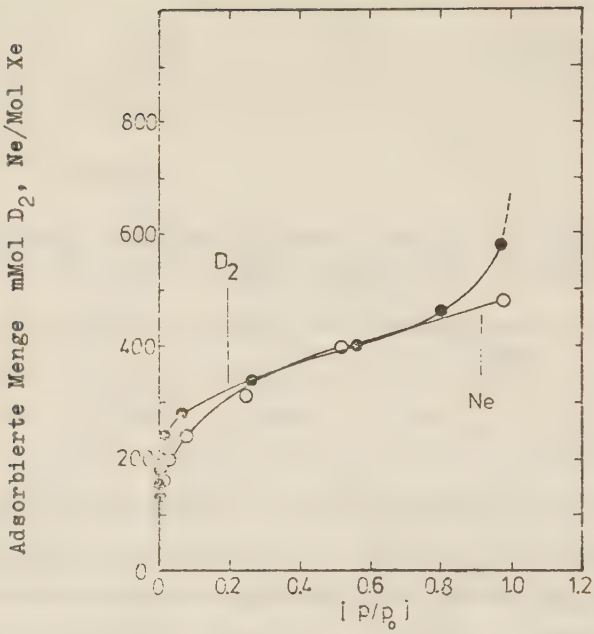

Abb.16 : Isothermen von D_2 und Ne bei Temperaturen 6.45K und 9.1K in linearer Darstellung an Xe (T_k = 13,9 K).

Die Adsorptionstheorie von BET ist eine Erweiterung der Langmuir'schen Theorie für den Monoschichtbereich auf den Bereich der Mehrschichtenadsorption. Die wesentlichsten Annahmen dieser Theorie sind: Die in der ersten Schicht adsorbierten Moleküle haben eine konstante Adsorptionsenergie ΔH (Langmuir), während in den weiteren Schichten die Adsorptionsenergie gleich der Verdampfungswärme ΔL des reinen Adsorbats ist. Es existiert ein dynamisches Gleichgewicht für den Austausch der Adsorbat-Teilchen zwischen den einzelnen Schichten. Die Verdampfung bzw. Adsorption erfolgt

im Bereich der oberen Schicht. Entsprechend diesen groben Annahmen ist die Gültigkeit der BET-Theorie auf den relativen Druckbereich $0{,}05 \lesssim p/p_o \lesssim 0{,}35$ beschränkt [33]. Die BET-Methode gestattet es jedoch, die Oberfläche der Sorbentien zu bestimmen und damit einen Parameter zur Charakterisierung verschiedener Sorbentien zu erhalten. Darin besteht der eigentliche Wert dieser Theorie.

In der für die Anwendung üblichen Form lautet die BET-Gleichung:

$$\frac{p}{v(p_o - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C}\,\frac{p}{p_o} \qquad (5)$$

wobei p_o der Dampfdruck des reinen Adsorbats ist. v ist das Adsorptionsvolumen, das dem Volumen der adsorbierten Gasmenge in der Gasphase bei T = 273 K und p = 760 Torr entspricht und v_m ist die Monoschicht-Sorptionskapazität der BET-Methode. C ist durch die folgende Beziehung gegeben:

$$C = \exp((\Delta H - \Delta L)/RT)$$

ΔH ist die Adsorptionswärme der ersten Schicht und ΔL ist die Verdampfungswärme des Adsorbats. Die Energiedifferenz $\Delta H - \Delta L$ wird Überschußenergie genannt. Der spezielle BET-Typ hängt von der Überschußenergie bzw. der Konstanten C ab. Wenn z.B. C = 1, d.h. keine Überschußenergie vorhanden ist, entspricht die Adsorptionsisotherme dem BET-Typ III. Mit zunehmender Größe von C wird die Adsorptionsisotherme dem BET-Typ II ähnlich und die Genauigkeit der Oberflächenbestimmung größer.

Wenn die Meßergebnisse durch diese Gleichung darstellbar sind, müssen sie in einem Diagramm mit den Koordinaten $p/v\ (p_o-p), p/p_o$ eine Gerade ergeben, deren Steigung $(C-1)/v_mC$ und deren Ordinatenabschnitt $1/v_mC$ ist. Abb.17 zeigt D_2- und Ne-Adsorptionsisothermen bei Temperaturen von 6,45 K und 9,1 K an Xe-Kondensaten (T_K = 13,9 K) in der diskutierten Darstellung.

Die Geradlinigkeit der Meßergebnisse ist im relativen Druckbereich $0{,}05 \lesssim p/p_o \lesssim 0{,}2$ für D_2 und $0{,}06 \lesssim p/p_o \lesssim 0{,}3$ für Ne erfüllt, während für größere und kleinere relative Drücke deutliche Abweichungen beobachtet werden. Aus dieser Darstellung erhält man $v_m = 6{,}0 \cdot 10^3$ cm^3 und C = 335 für D_2 und $5{,}8 \cdot 10^3$ cm^3 und C = 58 für Ne. Durch Umrechnung erhält man für die BET-Monoschichtkapazität 267 bzw. 259 mMol/Mol Xe für D_2 bzw. Ne und für die Überschußenergie $\Delta H - \Delta L$ = 75 bzw. 73 cal mol^{-1} für D_2 bzw. Ne. Entsprechend der BET-Theorie beträgt die Adsorptionswärme der ersten Adsorbatschicht also 355 bzw. 521 cal mol^{-1} für D_2 bzw. Ne.

Abb.18 zeigt die isostere Adsorptionswärme von Ne und D_2 in Abhängigkeit von der Belegung sowie die ermittelte BET-Monoschichtkapazität, die Adsorptionswärme und den Belegungsbereich, der dem relativen Druck $0{,}05 \lesssim p/p_o \lesssim 0{,}3$ entspricht. Die BET-Monoschichtkapazität stimmt mit dem Gültigkeitsbereich $240 \lesssim \theta \lesssim 350$ mMol/Mol Xe gut überein, während die BET-Adsorptionsenergie deutlich größer ist. Diese Werte sind jedoch insoweit sinnvoll, als durch sie der Bereich der Monoschichtadsorption vom Bereich der Mehrschichtenadsorption

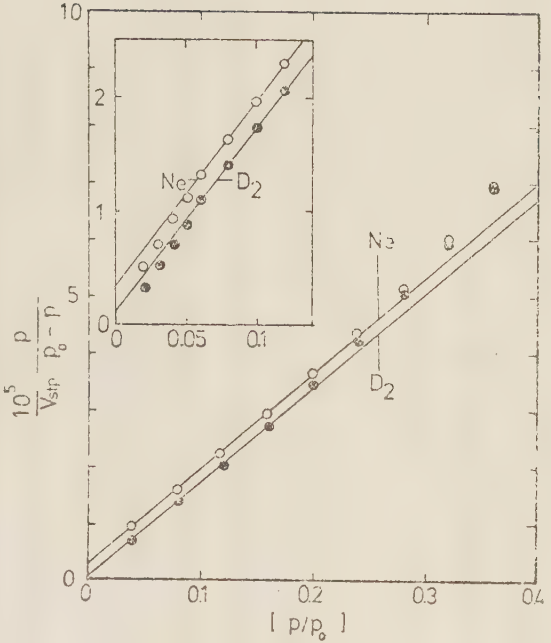

Abb.17 : Adsorptionsisotherme von D_2 und Ne an Xe(T_K=13.9K) bei Temperaturen von 6.45K und 9.1K nach der BET-Gl.(5)

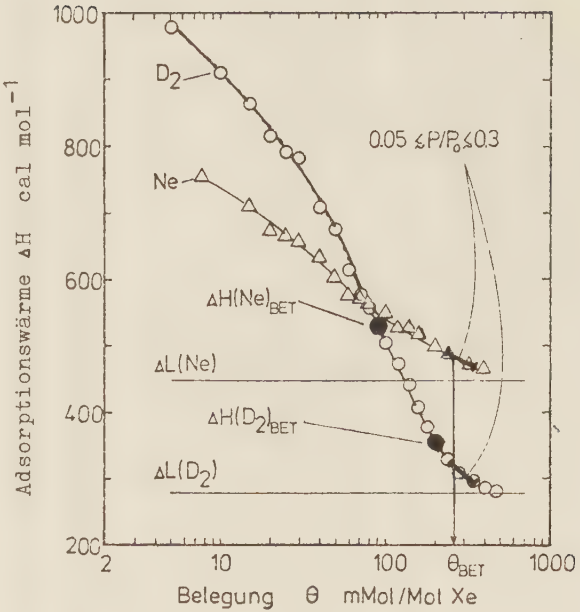

Abb.18 : Isostere Adsorptionswärme von D_2 und Ne in Abhängigkeit von der Belegung und die ermittelte BET-Monoschicht-adsorptionswärme $(\Delta H)_{BET}$.

getrennt wird. Für D_2 als Adsorbat ist die Unterscheidung der beiden Bereiche wegen der geringen Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung verglichen mit der Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkung besonders deutlich. Im Falle von H_2 sollte eine noch deutlichere Unterscheidung möglich sein. Diese Analyse konnte nicht durchgeführt werden, da die Adsorptionsmessungen nur im Bereich relativer Drücke $p/p_0 \leq 10^{-3}$ ausgeführt werden konnten.

4.2.2 DRK(Dubinin-Raduschkevich-Kaganer)-Gleichung

Eine empirische Isothermengleichung, die in engem Zusammenhang mit der Polanyi'schen Potentialtheorie der Adsorption steht [38], wurde von Dubinin, Radushkevich und Kaganer vorgeschlagen. In einer Vielzahl von Experimenten wurde gezeigt, daß die Gleichung jedoch nur für einen mittleren Belegungsbereich anwendbar ist. Sie lautet:

$$\lg W = \lg W_0 - D\,\varepsilon^2$$

wobei W_0 der gesamte für die Adsorption zur Verfügung stehende Raum, W der mit Adsorbat gefüllte Anteil von W_0, ε das Adsorptionspotential und D eine empirische das Adsorbat-Adsorbenssystem charakterisierende Größe ist. Die Größe W ist durch das Produkt aus der adsorbierten Menge Θ und dem Volumen V im adsorbierten Zustand gegeben:

$$W = \Theta \cdot V$$

Das Adsorptionspotential ε ist ein Maß für die Wechsel-

wirkungskräfte und wird als die Kompressionsarbeit definiert, die nötig ist, um ein ideales Gas des adsorbierten Zustandes mit dem Druck p isotherm auf den Sättigungsdampfdruck p_o der Flüssigkeit zu bringen:

$$\varepsilon = - RT \ln p/p_o$$

Nimmt man ferner an, daß das Volumen des gesamten Adsorptionsraumes von der Temperatur unabhängig ist, d.h. daß im Grenzfall eines völlig mit Adsorbat gefüllten Raumes die adsorbierten Mengen bei verschiedenen Temperaturen gleich sind, so ergibt sich die DRK-Gleichung zu:

$$\begin{aligned} \lg \theta &= \lg \theta_o - \gamma \varepsilon^2/2{,}303 \\ &= \lg \theta_o - \gamma(RT \ln p/p_o)^2 / 2{,}303 \qquad (6) \end{aligned}$$

wobei γ eine für das Adsorbat-Adsorbens-System spezifische Größe mit einer Dimension $[\text{Mol/cal}]^2$ ist. Bei Auftragung der Isothermen in einer Darstellung mit den Koordinaten lg θ und $(RT \ln p/p_o)^2/2{,}303$ sollten alle Isothermen in einer Geraden zusammenfallen, d.h. bei Kenntnis nur einer Isotherme ist eine Berechnung beliebiger Isothermen möglich. In der Potentialtheorie der Adsorption wird eine solche temperaturinvariante Kurve "charakteristische Kurve" genannt. Abb.19 zeigt D_2-Isothermen an Xe in den angegebenen Koordinaten. Es ist ersichtlich, daß die Temperaturinvarianz im gesamten Belegungsbereich erfüllt ist, daß aber nur für Belegungen im Bereich $10 \leq \theta \leq 70$ mMol/Mol eine Beschreibung durch Gleichung (6) möglich ist.

Nach Bering et.al. [39-41] gilt die Potentialtheorie bzw. Dubinin-Radushkevich-Kaganer-Gleichung nur in dem Bereich, in

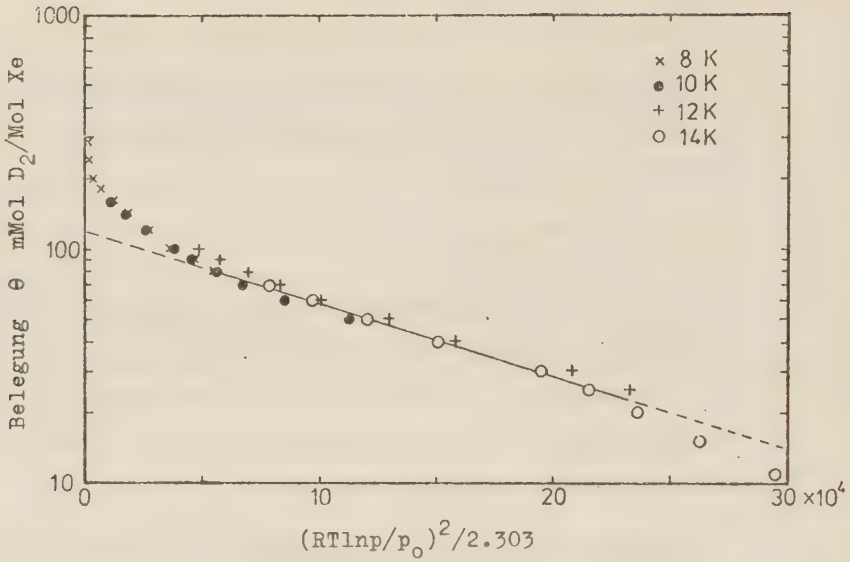

Abb.19 : Die Isothermen von D_2 an Xe(T_K = 13,9 K) nach der DRK-Gleichung.

dem die Dampfdruckkonstante B_r des Referenzzustandes kleiner ist als die der gemessenen Adsorptionsisosteren B_a:

$$B_r < B_a$$

Bei früheren Adsorptionsmessungen an Gaskondensaten [6,7], so auch bei den vorliegenden, kann diese Bedingung bei keinen oder nur kleinen Belegungen erfüllt werden, wenn der flüssige Zustand als Referenzzustand gewählt wird. Nach Bering et.a. soll man als Referenzzustand einen Zustand wählen, für den die Bedingung $B_r < B_a$ erfüllt ist. Das Adsorptionspotential ε wird dann als Differenz der molaren freien Energie bei dem reversiblen isothermen Prozeß zwischen dem gewählten Referenzzustand mit dem Sättigungsdruck p_o und dem adsorbierten Zustand mit dem

Gleichgewichtsdruck p interpretiert. Für alle Adsorbate wurde deshalb die feste Phase als Referenzzustand gewählt.

Bei den Systemen H_2 an Ar-, Kr- und Xe-Kondensaten ist die Bedingung ($B_r < B_a$) erfüllt, d.h. die Dampfdruckkonstante des Wasserstoffs ist für den gesamten untersuchten Belegungsbereich kleiner als die der Adsorptionsisosteren. Bei dem System D_2/Xe ist die Bedingung nur bei kleinen Belegungen erfüllt. Für Ne ist dagegen die Dampfdruckkonstante der festen Phase größer als die der gemessenen Isosteren.

Zur Berechnung des Adsorptionspotentials bzw. der DRK-Gleichung wurden für die reinen Komponenten folgende Dampfdruckgleichungen [7,21] benutzt:

$$\lg p(H_2) = -41{,}1/T + 3{,}37$$

$$\lg p(D_2) = -68{,}08/T + 5{,}163$$

$$\lg p(Ne) = -110{,}81/T + 6{,}89$$

Wenn die Meßergebnisse durch die Gleichung (6) darstellbar sind, müssen sie im Diagramm $\lg \theta/(\lg p/p_o)^2$ Geraden ergeben.

In Abb.20 sind nochmals D_2-Isothermen an Xe-Kondensaten dargestellt; diesmal jedoch in den Koordinaten $\lg \theta, (\lg p/p_o)^2$. Diese Darstellung zeigt die starke Temperaturabhängigkeit der Adsorption sowie den begrenzten Belegungsbereich für die Geradlinigkeit. Bei niedrigen Temperaturen 8,0 K bzw. 10,0 K wird keine Geradlinigkeit beobachtet, während bei T = 12,5 K bzw. 16,7 K die Isothermen in dem Bereich $20 \lesssim \theta \lesssim 70$ mMol D_2/Mol Xe geradlinig verlaufen.

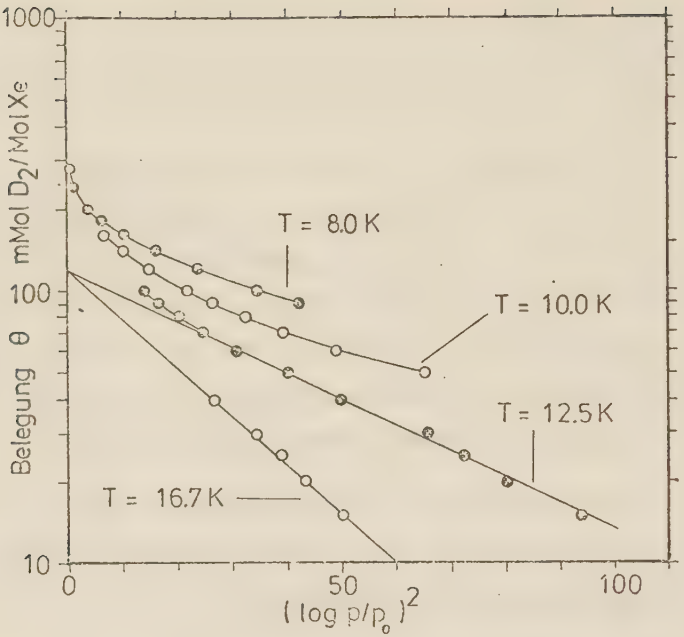

Abb.20 : Dubinin-Radushkevich-Kaganer Isothermen von D_2 an einen Xe Kondensate (T_K = 13.9K)

Abb.21 zeigt die DRK-Isothermen von H_2, D_2 und Ne an Xe-Kondensaten (T_k = 13,9 K) bei einer Temperatur von 12,5 K. Eine Beschreibung der Ergebnisse durch die DRK-Gleichung ist nur in einem begrenzten Bereich möglich. Bei Annäherung von p an p_o treten deutliche Abweichungen auf. Daher können die Schnittpunkte der Isothermen mit der jeweiligen Ordinate nur durch die Verlängerung der linearen Abschnitte bis zur Ordinate erhalten werden. Kaganer [42,43] deutete diesen Ordinatenabschnitt als Monoschichtkapazität und fand gute Übereinstimmung zwischen den nach der BET-Methode und den nach der DRK-Methode bestimmten Oberflächen.

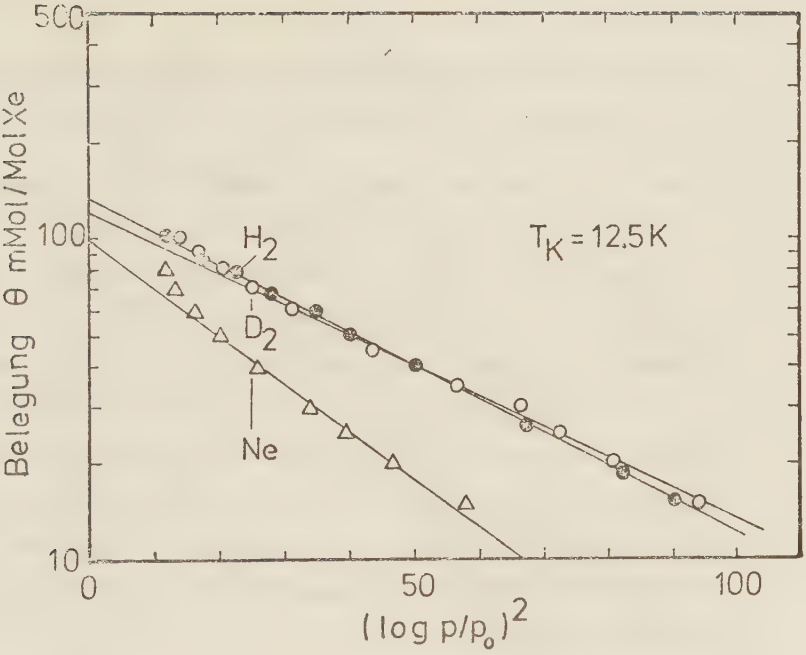

Abb.21 : Dubinin-Radushkevich-Kaganer Isothermen von H_2, D_2 und Ne bei einer Temperatur 12.5K an Xe Kondensaten(T_K = 13.9K)

Spätere Untersuchungen von Hobson et.al.[44] (Ar an Pyrexglas sowie Ar, Kr und Xe an porösem Silber) und von Ricca et.al.[45] (CH_4, Ar, Kr und Xe an Pyrexglas) zeigten große Unterschiede zwischen den nach der BET-Methode und den nach der DRK-Methode bestimmten Oberflächen.

In Abb.20 und 21 tritt die Abweichung bei größeren Belegungen auf. Diese Abweichung wird durch das Auftreten der Mehrschichtenadsorption gedeutet. Für H_2 und D_2 an Xe-Kondensaten ergibt sich die Geradlinigkeit im Bereich 10 - 100 mMol/Mol bzw. 10 - 70 mMol/Mol. Für Ne an Xe-Kondensaten tritt die Geradlinigkeit nur im Bereich von 20 - 50 mMol/Mol auf. Das deutet darauf hin, daß die Geradlinigkeit der Isothermen

in einem größeren Belegungsbereich stets dann gegeben ist, wenn die Adsorbate die Bedingung ($B_r < B_a$) besser erfüllen.

Bei den Isothermen der Adsorbate Wasserstoff und Deuterium schneiden die extrapolierten Isothermen die Ordinate bei θ = 135 mMol/Mol Xe bzw. 120 mMol/Mol Xe. Bei Neon für zwei verschiedene extrapolierte Isothermen ergibt sich ein gemeinsamer Schnittpunkt mit der Ordinate bei θ = 100 mMol/Mol Xe. Die Adsorptionskapazitäten der Xe-Kondensate waren in der Reihenfolge für Ne, D_2 und H_2 bzw. mit abnehmender Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung kleiner. Eine weitere Diskussion dieses Ergebnisses findet sich im nächsten Abschnitt, in dem ein Vergleich zwischen nach verschiedenen Methoden bestimmten Oberflächen angestellt wird.

4.2.3 Extrapolationsmethode

Es wurde gezeigt, daß mittels der BET- und der DRK-Methode eine Oberflächenbestimmung nur für beschränkte Belegungsbereiche möglich ist. Die mit diesen beiden Methoden erhaltenen Werte sollen nun untereinander sowie mit aus dem Verlauf der Adsorptionswärme in Abhängigkeit von der Belegung bestimmten Werten verglichen werden.

Abb.22 zeigt die Adsorptionswärme ΔH von H_2, D_2 und Ne an Xe-Kondensaten (T_k = 13,9 K) in Abhängigkeit von der Belegung θ in halblogarithmischer Darstellung. Der Unterschied von Monoschichtadsorption und Multischichtadsorption wird deutlich beobachtet. Das bedeutet, daß sich für Belegungen

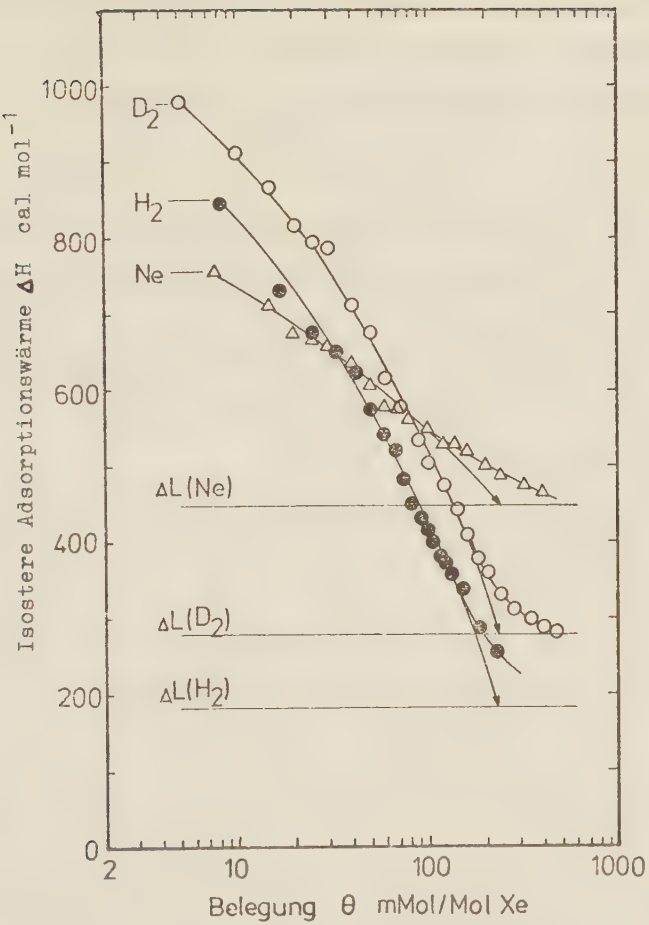

Abb.28 : Extrapolationsmethode für die Oberflächenbestimmung , die Adsorptionswärme ΔH von H_2, D_2 und Ne an Xe-Kondensaten(T_K= 13.9K) in Abhängigkeit von der Belegung

unterhalb von ca. 100 mMol/Mol eine fast lineare, leicht gegen die Abszisse gekrümmte Kurve ergibt, während für höhere Belegungen deutliche Abweichungen auftreten. Extrapoliert man diese Kurven bis sie die jeweilige Verdampfungswärme der reinen Komponente erreichen, so erhält man unabhängig vom Adsorbat eine maximale Monoschichtkapazität von 220 mMol/Mol Xe. Für Ne ist eine solche Bestimmung weniger genau, da für Ne der Übergang von der Monoschicht- zur Mehrschichtenadsorption wegen der Vergleichbarkeit von Adsorbat-Adsorbens- und Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung fließender ist als für die anderen beiden Adsorbate.

Das Diagramm zeigt ferner, daß eine völlige Sättigung der Adsorbensschicht erst bei ca. 500 mMol/Mol erreicht wird.

Die nach der DRK-, der Extrapolations- und der BET-Methode mittels der Adsorbate H_2, D_2 und Ne bestimmten Oberflächen eines Xe-Kondensates (T_k = 13,9 K) sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Innerhalb der angegebenen Reihenfolge der Methoden findet man eine Zunahme der Werte. Für die DRK- und BET-Methode findet man weiterhin eine Abnahme der Kapazität innerhalb der Adsorbatreihe H_2, D_2 und Ne, d.h. mit zunehmendem Molekulargewicht. Diese Ergebnisse stimmen mit denen von Hobson bei der Messung von Ar, Kr und Xe an porösem Silber [46] überein. Die DRK-Werte sind immer kleiner als die nach der BET-Methode bestimmten Werte und die beschriebene Adsorbatabhängigkeit verläuft bei der BET-Methode ähnlich.

Tabelle 3: Vergleich der nach der DRK-, der Extrapolations- und der BET-Methode bestimmten Sorptionskapazitäten von Xe-Kondensaten (T_k = 13,9 K) und porösem Silber.

System	Oberflächenbestimmungsmethode		
	DRK	Extrapolation	BET
H_2/Xe mMol/Mol	135	220	---
D_2/Xe mMol/Mol	120	220	267
Ne/Xe mMol/Mol	100	220	259
Ar/Ag cm^2	$2,4\ 10^4$	---	$1,1 \cdot 10^5$
Kr/Ag cm^2	$4,0\ 10^4$	---	$8,1 \cdot 10^4$
Xe/Ag cm^2	$6,6\ 10^4$	---	$8,3 \cdot 10^4$

Der Unterschied zwischen den DRK- und den BET-Werten ist darauf zurückzuführen, daß die Bestimmungsmethoden in verschiedenen begrenzten Druckbereichen anwendbar sind. Für die BET-Methode beschränkt sich die Anwendbarkeit auf den relativen Druckbereich $0,05 \lesssim p/p_o \lesssim 0,35$. Dagegen gilt die DRK-Methode im Bereich geringerer relativer Drücke $p/p_o \lesssim 10^{-2}$. Daraus ist ersichtlich, daß die bei höherem relativen Druckbereich anwendbare Methode die größere Adsorptionskapazität liefert.

Die nach der Extrapolationsmethode erhaltenen Werte liegen zwischen den BET- und den DRK-Werten und darüber hinaus besteht keine Abhängigkeit vom jeweiligen Adsorbat. Diese Methode gibt offensichtlich die zuverlässigsten Werte für die Monoschichtkapazität von Sorbentien. Bei der Diskussion des Einflusses der Erzeugungsparameter auf die Sorptionskapazität der Gaskondensate wird die nach der Extrapolationsmethode bestimmte Kapazität als die die Schicht charakterisierende Größe benutzt.

4.3 Energetische Strukturen der Oberflächen der Gaskondensate

Wie bereits erwähnt, ist eine weitere Aufgabe dieser Arbeit, Aussagen über die energetische Struktur der Gaskondensate zu machen.

Um die Meßergebnisse deuten zu können, müssen zunächst die Adsorptionsplätze an der Gaskondensatoberfläche betrachtet werden. Elektronenmikroskopische Untersuchungen an kondensierten Edelgasen zeigen, daß die Edelgasschicht aus kubisch-flächenzentrierten (kfz) Kristalliten aufgebaut ist [3,10]. Bei einem kfz-Kristall treten bei der Berücksichtigung nur erstnächster Nachbarn als Wachstumsflächen bevorzugt Oktaeder (111) und Würfelflächen (100) auf [3]. Ein auf diesen Flächen adsorbiertes Teilchen besitzt 3 bzw. 4 erstnächste Edelgas-Nachbarn. Deshalb sollten Adsorptionsplätze mit den Koordinationszahlen 3 bzw. 4 in relativ großer Häufigkeit vorhanden sein.

Da neben der Adsorption an den (111)- und (100)-Flächen die Moleküle auch an Stufen, in Leerstellen, Hohlkanten, etc. adsorbiert werden können, sind Adsorptionsplätze mit höheren Koordinationszahlen zu erwarten. Moleküle, die in Stufen von unvollständig ausgebildeten Netzebenen bzw. in Leerstellen adsorbiert werden, besitzen an einer Oktaederfläche 5 bzw. 9 erstnächste Nachbarn und an einer Würfelfläche 5 bzw. 8 Nachbarn.

Bei einem kfz-Gitter, in dem nur van-der-Waals-Kräfte wirken, ist es ausreichend, bei der Berechnung der Bindungsenergie nur die Wechselwirkung erstnächster Nachbarn zu berücksichtigen. Die Bindungsenergie zwischen zwei gleichartigen Kristallbausteinen läßt sich aus der Verdampfungswärme L berechnen [17] . Im kfz-Gitter hat jeder Baustein im Innern des Kristalls die Koordinationszahl 12. Ein Baustein in der Halbkristallage hat demnach 6 erstnächste Nachbarn.

Unter dieser Annahme errechnet sich die Bindungsenergie φ zwischen H_2 und anderen Molekülen X unter Benutzung der entsprechenden Verdampfungswärmen L zu:

$$\varphi(H_2 - X) = \frac{1}{6}\sqrt{L(H_2) \cdot L(X)} \quad (\text{cal mol}^{-1}) \qquad (7)$$

Die so berechneten Bindungsenergien zwischen He-, H_2-, D_2- und Ne-Adsorbatmolekülen und den als Adsorbens verwendeten Gasen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Die gemessenen Adsorptionswärmen der Adsorbate He, H_2, D_2 und Ne an Ar-, Kr-, Xe- und SF_6-Kondensaten (vgl. Abb.4a) deuten darauf hin, daß die Oberfläche der Gaskondensate

Tabelle 4: Die Verdampfungswärme L der Gase Ar, Kr, Xe und SF_6 sowie die berechnete Bindungsenergie φ von He, H_2, D_2 und Ne an diesen Gasen.

X	L	φ(He-X)	$\varphi(H_2-X)$	$\varphi(D_2-X)$	φ(Ne-X)
	cal mol^{-1}	cal mol^{-1}			
Ar	1558	29,4	96,7	114,3	137,0
Kr	2357	36,2	118,9	140,7	168,6
Xe	3129	41,7	137,0	162,0	194,2
SF_6	5708	56,3	185,1	218,8	262,3

energetisch heterogen ist. Das bedeutet, daß energetisch unterschiedliche Adsorptionsplätze vorhanden sind.

Man findet in Abhängigkeit von der Belegung Bereiche, in denen die Adsorptionswärme nahezu unabhängig von der Belegung ist. Die Existenz solcher Bereiche wurde ebenfalls in früheren Arbeiten festgestellt [6,7] . Insbesondere beim Krypton sind diese Bereiche besonders deutlich erkennbar. Abb.23 zeigt die Adsorptionswärme von H_2 an einem Kr-Kondensat (T_k = 10 K) in Abhängigkeit von der Belegung. Dabei wurden drei Stufen bei Adsorptionswärmen von etwa 650, 520 bzw. 390 cal mol^{-1} beobachtet.

Zur Berechnung der Bindungsenergie $\varphi(H_2-Kr)$ wurde diese Adsorptionswärme durch die Koordinationszahlen 5, 4 bzw. 3

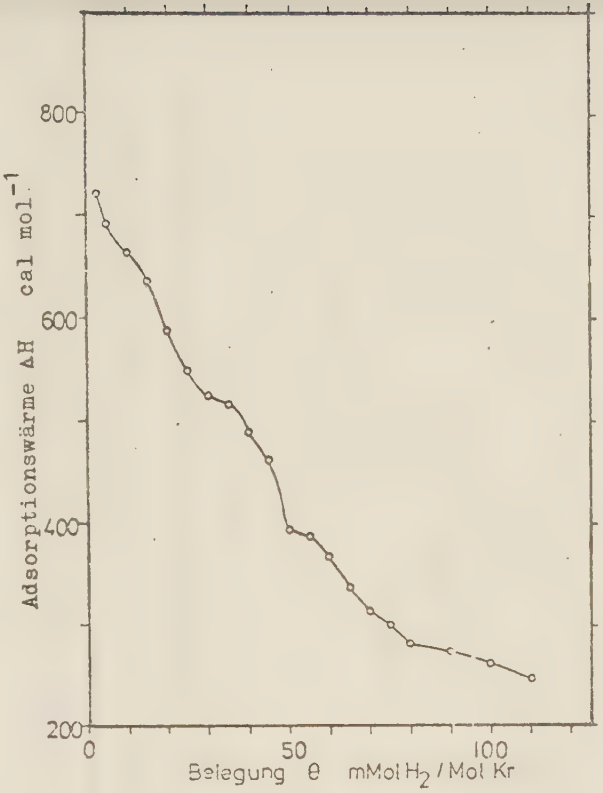

Abb.23: Die Adsorptionswärme von H_2 an einem Kr-Kondensat (T_k = 10,0 K) in Abhängigkeit von der Belegung.

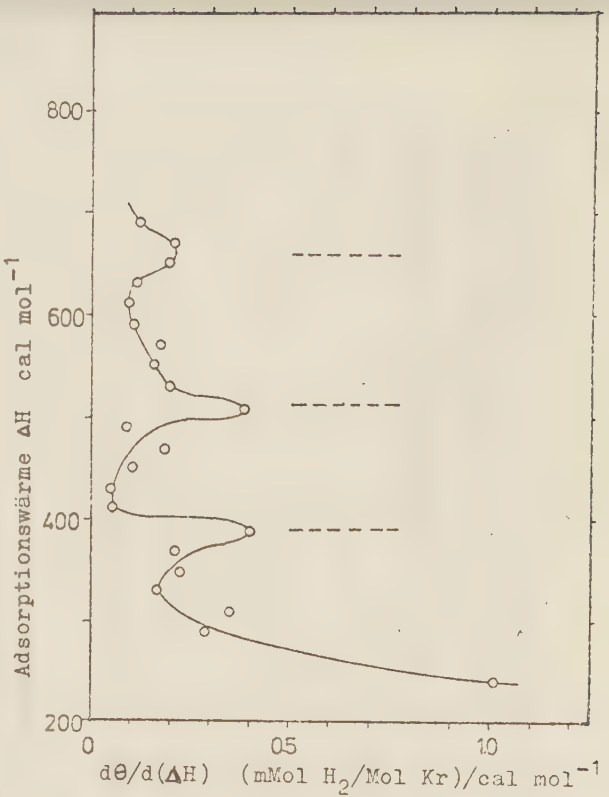

Abb.24: Die Ableitung nach dθ von d(ΔH) der in Abb.23 gezeigten Kurve, um die Stufenstruktur deutlich zu machen.

dividiert. Wie Tabelle 5 zeigt, erhält man auf diese Weise tatsächlich für die Bindungsenergie $\varphi(H_2\text{-Kr})$ annähernd gleiche Werte und eine befriedigende Übereinstimmung mit dem berechneten Wert.

Tabelle 5: Bindungsenergie von H_2 mit Krypton

Belegung mMol/Mol	5	30	50	$\varphi(H_2\text{-Kr})$ berechnet
$\varphi(H_2\text{-Kr})$ cal mol^{-1} Meßwerte	130±2	129±2	130±2	119

Wie bereits erwähnt, sollten Adsorptionsplätze mit den Koordinationszahlen 3, 4 bzw. 5 in relativ großer Anzahl vorhanden sein. Aus der Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Belegung (Abb.23) kann man ablesen, daß die Anzahl der

Adsorptionsplätze mit den Koordinationszahlen 3 und 4 besonders groß und nahezu gleich ist, während die Anzahl von Plätzen mit der Koordinationszahl 5 deutlich geringer ist. Um die bisher geführte Diskussion anschaulicher zu machen, wurde folgende Darstellung gewählt: Abb.24 zeigt die H_2-Adsorptionswärme an einem Kr-Kondensat (T_k = 10 K) in Abhängigkeit von der Anzahl der Adsorptionsplätze $d\theta$ pro Energieeinheit $d(\Delta H)$. Mit abnehmender Adsorptionswärme durchläuft $d\theta/d(\Delta H)$ Maxima und Minima. Die Maxima fallen jeweils mit dem Bereich konstanter Adsorptionswärme zusammen. Der Belegungsbereich mit Adsorptionswärmen niedriger als 300 cal mol^{-1} muß dementsprechend als Bereich der Mehrschichtenadsorption gedeutet werden.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Adsorption mit Adsorptionswärmen $>$ 300 cal mol^{-1} bevorzugt auf Kristalliten mit Oktaeder(111)- und Würfel(100)-flächen stattfindet und die Häufigkeit der beiden Flächen nahezu gleich ist. Für die Adsorbentien Ar und Xe sind diese Stufen im Verlauf der H_2-Adsorptionswärme weniger deutlich ausgeprägt als beim Krypton. SF_6 zeigt jedoch ähnlich deutliche Stufen wie Kr.

Die Adsorptionswärme von H_2 an SF_6-Kondensaten (T_k = 15,0 K) in Abhängigkeit von der Belegung wurde in Abb.25 dargestellt, in der man deutlich zwei Stufen mit Adsorptionswärmen von etwa 1030 und 850 cal mol^{-1} sehen kann. Zur Berechnung der Bindungsenergie $\varphi(H_2\text{-}SF_6)$ wurden diese Adsorptionswärmen durch

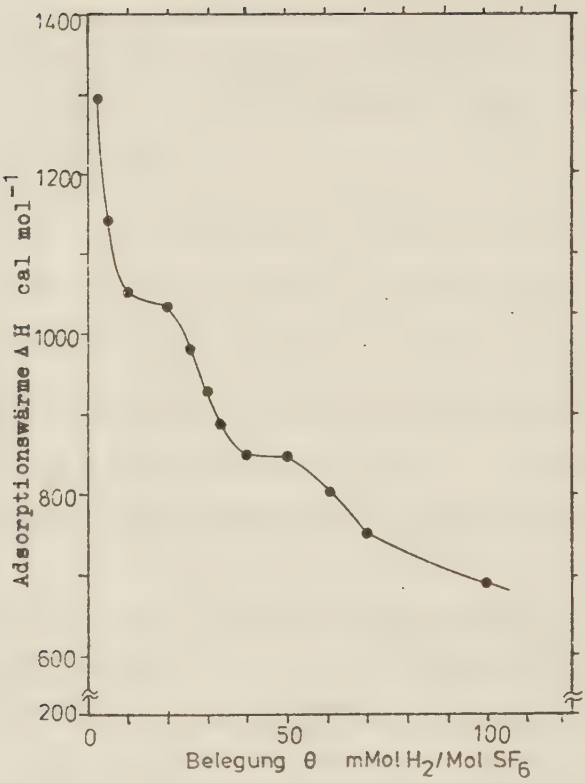

Abb.25 : Die Adsorptionswärme von H_2 an einem SF_6-Kondensat (T_K = 15.0) in Abhängigkeit von der Belegung

die Koordinationszahlen 5 bzw. 4 dividiert, dann erhält man für die Bindungsenergie $\varphi(H_2\text{-}SF_6)$ annähernd gleiche Werte, 206 bzw. 212 cal mol^{-1}, die wie bei Kr ebenfalls um ca. 10% höher liegen als die nach Tabelle 5 berechneten Werte.

Wie bereits erwähnt, ist SF_6 wie die Edelgase kugelförmig. Die Adsorptionskapazität und die Dichteänderung von SF_6-Kondensaten in Abhängigkeit von der Erzeugungstemperatur sind jedoch unterschiedlich von denen der Edelgas-Kondensate (vgl. Abb.4 und Abb.31). Das deutet darauf hin, daß die Struktur der SF_6-Kondensate und die Adsorptionsplätze der Oberfläche anders sind als die der Edelgas-Kondensate. Die Adsorptionsplätze mit den Koordinationszahlen 5 findet man an Stufen, Leerstellen, Hohlkanten, etc. Bei SF_6-Kondensaten sind diese Plätze in relativ großer Häufigkeit vorhanden.

Durch Vergleich der Adsorptionswärmen unterschiedlicher Adsorbate an unter gleichen Bedingungen erzeugten Xe-Kondensaten können Aussagen über die Wechselwirkung der unterschiedlichen Adsorbate mit dem Adsorbens sowie Aussagen über die Größe der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung innerhalb der Reihe H_2, D_2 und Ne gewonnen werden. Die Adsorptionswärme besteht aus zwei Teilen: die Wechselwirkung zwischen dem adsorbierten Molekül und dem Kondensat einerseits und andererseits zwischen den adsorbierten Molekülen untereinander. Für Neon, Deuterium und Wasserstoff mit Xenon als Adsorbens ergibt sich:

$$\Delta H(Ne) = n_1 \varphi(Ne\text{-}Xe) + m_1 \varphi(Ne\text{-}Ne)$$

$$\Delta H(D_2) = n_2 \varphi(D_2\text{-}Xe) + m_2 \varphi(D_2\text{-}D_2)$$

$$\Delta H(H_2) = n_3 \varphi(H_2\text{-}Xe) + m_3 \varphi(H_2\text{-}H_2)$$

wobei n_i die Anzahl der erstnächsten Nachbar-Adsorbensmoleküle ist und m_i die Anzahl der erstnächsten Nachbar-Adsorbatmoleküle. Im Monoschichtbereich nimmt n_i bei steigendem Belegungsgrad θ von 9 bis auf 3 ab. Im Gegensatz dazu nimmt m_i von 0 bis auf 6 zu. Bei niedriger Belegung gibt es keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen untereinander, d.h. $m_1 = m_2 = m_3 = 0$, und bei gleicher Belegung sollte $n_1 = n_2 = n_3$ sein. Dann erhält man:

$$\frac{\Delta H(D_2)}{\Delta H(H_2)} = \frac{n_1}{n_2} \frac{\varphi(D_2\text{-}Xe)}{\varphi(H_2\text{-}Xe)} = \frac{\varphi(D_2\text{-}Xe)}{\varphi(H_2\text{-}Xe)}$$

$$= \frac{\sqrt{\varphi(D_2\text{-}D_2)\,\varphi(Xe\text{-}Xe)}}{\sqrt{\varphi(H_2\text{-}H_2)\,\varphi(Xe\text{-}Xe)}} = \sqrt{\frac{\varphi(D_2\text{-}D_2)}{\varphi(H_2\text{-}H_2)}}$$

$$= \beta \qquad (8)$$

Aus Tabelle 4 ergibt sich:

$$\frac{\Delta H(D_2)}{\Delta H(H_2)} = \beta \cong 1{,}18$$

Bei höherer Belegung kann die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung nicht mehr vernachlässigt werden und bei gleicher Belegung kann man $m_1 = m_2 = m$ und $n_1 = n_2 = n$ annehmen, dann erhält man:

$$\frac{\Delta H(D_2)}{\Delta H(H_2)} = \frac{\varphi(D_2\text{-}Xe) + (m/n)\,\varphi(D_2\text{-}D_2)}{\varphi(H_2\text{-}Xe) + (m/n)\,\varphi(H_2\text{-}H_2)}$$

$$= \sqrt{\frac{\varphi(D_2\text{-}D_2)}{\varphi(H_2\text{-}H_2)}}\;\frac{1 + (m/n)\sqrt{\varphi(D_2\text{-}D_2)/\varphi(Xe\text{-}Xe)}}{1 + (m/n)\sqrt{\varphi(H_2\text{-}H_2)/\varphi(Xe\text{-}Xe)}}$$

Aus Tabelle 4 und Gleichung (8) erhält man:

$$\frac{\Delta H(D_2)}{\Delta H(H_2)} = \beta \cdot \frac{1 + 0{,}311\ (m/n)}{1 + 0{,}263\ (m/n)}$$

Bei der vollständigen Bedeckung von (111)-Flächen ist $n = 3$ und $m = 6$, damit folgt für das Verhältnis $\Delta H(D_2)/\Delta H(H_2) = 1{,}25$.

Die Adsorptionswärme von D_2 an Xe-Kondensaten (T_k = 13,9 K) wurde durch die von H_2 dividiert und das Verhältnis $\Delta H(D_2)/\Delta H(H_2)$ in Abhängigkeit von der Belegung in Abb.26 dargestellt. Hier sieht man, daß das Verhältnis $\Delta H(D_2)/\Delta H(H_2)$ bis zu einer Belegung von etwa 80 mMol/Mol konstant bleibt und danach ansteigt. Das Verhältnis $\Delta H(D_2)/\Delta H(H_2)$ in dem Belegungsbereich $\theta \leq 80$ mMol/Mol ist 1,15 und dieser gemessene Wert ist mit dem berechneten Wert $\beta \cong 1{,}18$ vergleichbar. Das deutet darauf hin, daß bei niedriger Belegung die Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen vernachlässigt werden kann und die Bindungsenergie zwischen adsorbiertem Molekül und Kondensat durch die Gleichung (7) näherungsweise berechnet werden kann.

Bei höheren Belegungen ist die Koordinationszahl n = 3. Daraus folgt, daß mit zunehmender Belegung das Verhältnis

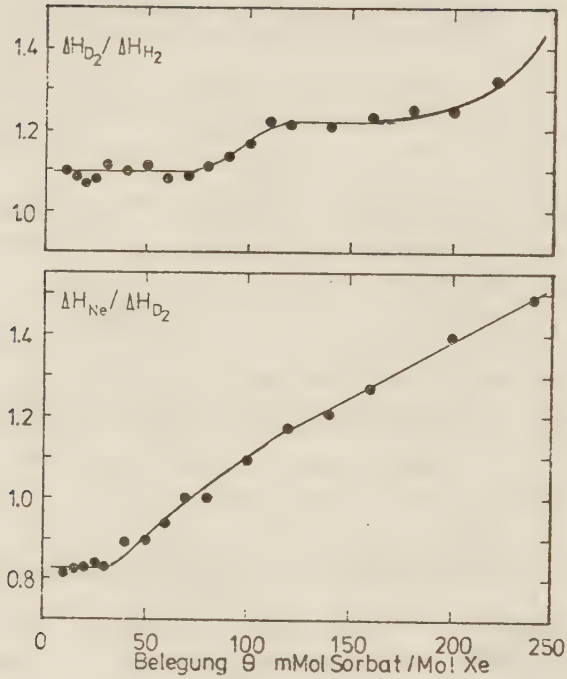

Abb.26 : Verhältnis der Adsorptionswärme von D_2 und H_2 bzw, Ne und D_2 in Abhängigkeit von der Belegung der Xe-Schichten (T_k = 13,9 K).

(m/n) zunimmt und damit auch das Verhältnis $\Delta H(D_2)/\Delta H(H_2)$. In dem Belegungsbereich $\theta \gtrsim 80$ mMol/Mol nimmt das Verhältnis $\Delta H(D_2)/\Delta H(H_2)$ mit zunehmender Belegung zu und gegen $\theta = 120$ mMol/Mol erreicht es 1,22. Dieses Verhältnis wächst mit zunehmender Belegung bis auf $\Delta H(D_2)/\Delta H(H_2) = \Delta L(D_2)/\Delta L(H_2) =$ 1,52 bei der Sättigung an.

Nach Tabelle 4 sollte die Adsorptionswärme von Ne an Gaskondensaten größer sein als die von H_2 bzw. D_2. In Abb.10 sieht man jedoch, daß bei niedrigen Belegungen die Adsorptionswärme von Ne an Xe-Kondensaten kleiner ist als die von H_2 und D_2. Das Verhältnis der Adsorptionswärme von Ne und D_2 an Xe-Kondensaten (T_k = 13,9 K) $\Delta H(Ne)/\Delta H(D_2)$ wurde als Funktion der Belegung in Abb.26 dargestellt. Dies Verhältnis nimmt mit zunehmender Belegung kontinuierlich zu, weil die Wechselwirkung von Ne-Ne größer ist als die von D_2-D_2. Für das Adsorbat Neon ist die Wechselwirkung zwischen Adsorbat-Adsorbat bei keinem Belegungsbereich vernachlässigbar. Aus Gleichung (7) sollte bei kleinen Belegungen das Verhältnis $\Delta H(Ne)/\Delta H(D_2) = \beta = 1{,}20$ sein, aber der gemessene Wert ist nur 0,825. Dieser Widerspruch wurde auch bei CO_2-Kondensaten [7] gefunden. Bei der Sättigung wird das Verhältnis $\Delta H(Ne)/\Delta H(D_2)$ bis auf 1,61 anwachsen, dort spielt die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung die Hauptrolle.

4.4 Adsorption von He an den Gaskondensaten bei extrem kleinen Belegungen

Die Physisorption des Heliums auf Festkörpern wurde experimentell sehr intensiv untersucht, da eine modellmäßige Deutung wegen der "Einfachheit" des Heliums relativ leicht möglich ist [47-57] . Eine weitere Vereinfachung der modellmäßigen Deutung ergibt sich für die Physisorption des Heliums an den Edelgasen. Die Porosität der Gaskondensate erlaubt die Messung der Adsorptionsenergie bei extrem kleinen Oberflächenkonzentrationen. Wie bereits erwähnt, kann die Adsorptionswärme durch die Isosterenmethode viel genauer gemessen werden und bei den Gaskondensaten ist sie vorteilhafter als die Isothermenmethode. Wegen der bei höheren Temperaturen auftretenden Temperungsprozesse (vgl. 2.5) existiert bei den Gaskondensaten eine Grenztemperatur für die Messungen. Wegen der im Vergleich mit anderen Adsorbaten sehr geringen Adsorptionswärme ist es nur für Helium als Adsorbat möglich, die Isosteren bis zu extrem niedrigen Belegungen zu messen.

Die Kenntnis der Adsorptionswärme bei sehr niedrigen Belegungen ist von großem Interesse, weil die Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen unter diesen Bedingungen vollständig vernachlässigt werden kann und dementsprechend nur die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens gemessen wird. In diesem Fall ist es möglich, einen direkten Vergleich der gemessenen Bindungsenergie mit theoretischen Werten anzustellen, die unter idealisierten Bedingungen errechnet wurden. M. Ross et.al. [48] und D. Hollenbach et.al. [57] berechneten

die Bindungsenergie von He an der (100)-Fläche von Ar-Einkristallen. Ricca et.al.[56] berechneten die Bindungsenergie von He an den (110)- und (100)-Flächen von Einkristallen der Gase Kr und Xe.

Bei den bei optimalen Temperaturen erzeugten Ar-, Kr-, Xe- und SF_6-Kondensaten wurde die Adsorptionswärme ΔH von He bis zu extrem niedrigen Belegungen ($\theta \lesssim 0{,}1$ mMol He/Mol Sorbens) gemessen (vgl. Abb.10). Die Adsorptionswärme von He an Edelgaskondensaten wurde ebenfalls von T.J. Lee gemessen. Die von T.J. Lee gewählten Erzeugungstemperaturen waren T_k = 3,25 K für Ar, 3,2 K für Kr und 3,4 K für Xe.

Bisher wurden keine systematischen Untersuchungen über die Porosität der Edelgaskondensate in Abhängigkeit von den Erzeugungsbedingungen durchgeführt. Deshalb können die experimentellen Ergebnisse von T.J. Lee mit den eigenen Messungen nicht unmittelbar verglichen werden. Es wurde gezeigt, daß die Adsorptionskapazität der Kondensate insbesondere für Kr durch die Erzeugungstemperatur stark beeinflußt wird. Die Adsorptionskapazität der bei T_k = 3,2 K erzeugten Kr-Kondensate ist fast 1/3 von der bei 10 K erzeugten (vgl. Abb.29), während nur ein geringerer Einfluß für Ar und Xe festgestellt wurde. Um den Vergleich mit den eigenen Messungen durchführen zu können, wurden die Werte für die Belegung von T.J. Lee mit dem Faktor 3 multipliziert. Diese Anpassung ist sicherlich zulässig, da bei diesen extrem niedrigen Belegungen die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung vernachlässigt werden kann.

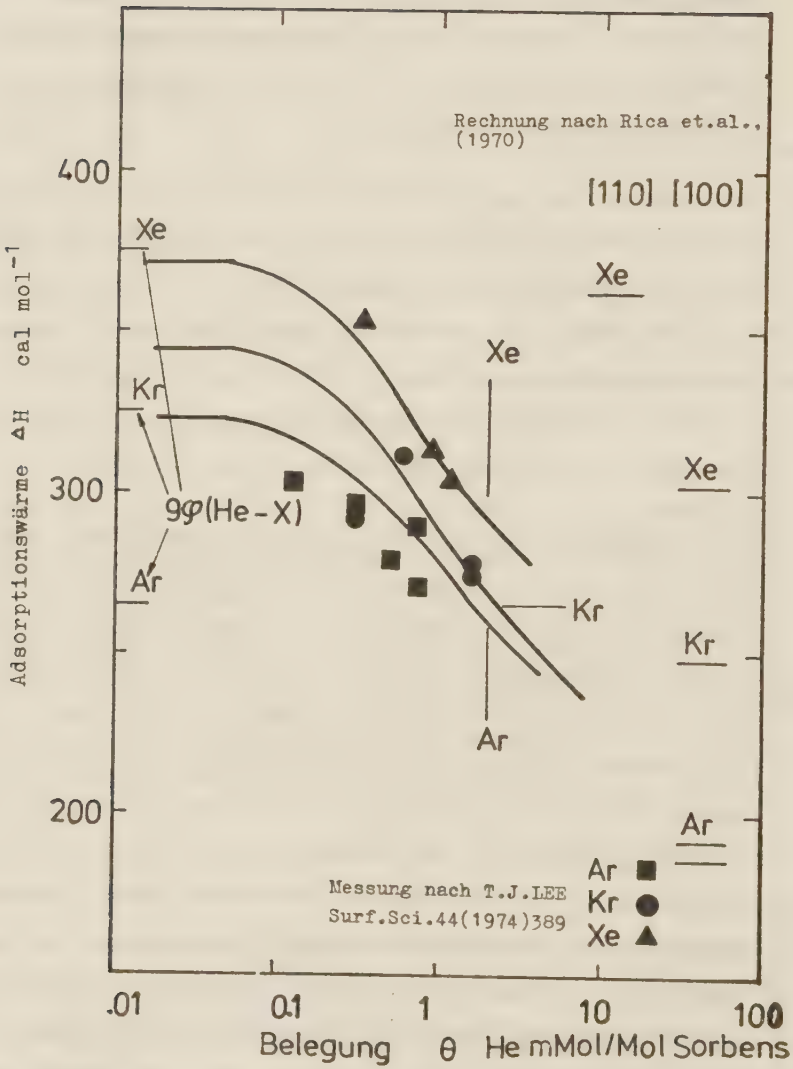

Abb.27 : Vergleich der in vorliegender Arbeit gemessenen Adsorptionswärme ΔH von He an Ar, Kr und Xe Kondensaten mit den nach T.J.Lee gemessenen Werte und mit den nach Ricca et, al berechneten Werte .

Abb.27 zeigt einen Vergleich zwischen den in der vorliegenden Arbeit gemessenen Adsorptionswärmen von He an Ar-, Kr- und Xe-Kondensaten und den von T.J. Lee. Da die Adsorptionswärme von T.J. Lee in dem Belegungsbereich $10^{-4} \lesssim \theta \lesssim 10^{-3}$ gemessen wurde, erreicht sie nicht die Maximalwerte, die hier gefunden wurden. Im höheren Belegungsbereich stimmen die Werte jedoch mit den in der vorliegenden Arbeit gemessenen ausgezeichnet überein. Als Maximalwerte werden erhalten: 370 cal mol^{-1} für Xe, 345 cal mol^{-1} für Kr und 323 cal mol^{-1} für Ar.

Die nach verschiedenen Methoden berechneten Werte wurden mit den gemessenen Werten verglichen und in Tabelle 6 zusammengestellt. Die Adsorptionsenergie von He an der (110)-Fläche von Ar- bzw. Kr-Einkristallen wurde theoretisch noch nicht berechnet. Die theoretisch berechnete Adsorptionsenergie von He an einer (110)-Fläche des Xe-Einkristalls ist 362 cal mol^{-1}. Dieser Wert ist mit dem gemessenen Wert von 370 cal mol^{-1} vergleichbar.

Aus dieser guten Übereinstimmung kann man nicht den Schluß ziehen, daß bei den Gaskondensaten die Adsorptionsplätze mit maximaler Adsorptionswärme auf der (111)-Fläche von kleinen Einkristallen ($d \sim 100$ Å) sind, denn es konnte gezeigt werden, daß Adsorptionsplätze mit Koordinationszahlen größer als 4 bzw. 5, wie z.B. Leerstellen und Hohlkanten, mit relativ großer Häufigkeit vorhanden sind und daß die Bindungsenergie an diesen Adsorptionsplätzen größer ist als die an Adsorptionsplätzen auf der (111)-Fläche von Einkristallen.

Tabelle 6: Vergleich der maximalen Adsorptionswärme von He an Ar-, Kr- und Xe-Kondensaten bei extrem niedriger Belegung mit den nach verschiedenen Methoden berechneten Werten.

	gemessener Wert	9φ(He-X)	(110)	(100)
He/Xe	370 ± 10	375	362[a]	302[a]
He/Kr	345 ± 10	326	---	248[a]
He/Ar	323 ± 10	265	---	192[b] 186[c]

a) F. Ricca und E. Garrone, Trans.Faraday Soc. 166(1970)959

b) M. Ross und W.A. Steele, J.Chem.Phys. 35(1961)862

c) D. Hollenbach und E.E. Salpeter, J.Chem.Phys. 53(1970)79

Die theoretische Berechnung von Ricca et.al und Ross et. al ergibt also einen zu hohen Wert.

Wenn Moleküle in Leerstellen adsorbiert werden, können sie maximal 9 erstnächste Nachbarn an einer Oktaederfläche bzw. 8 erstnächste Nachbarn an einer Würfelfläche besitzen. Als erste Annäherung wurde die Bindungsenergie φ(He-X) zwischen einem He-Atom und einem Edelgasatom X als geometrisches Mittel aus den Verdampfungswärmen der reinen Komponenten berechnet (vgl. Tab.4). Diese Werte wurden ebenfalls in der Tabelle 6

dargestellt. Die gemessenen Werte von He an Xe und Kr stimmen mit den berechneten Werten gut überein, aber bei dem System He/Ar ergibt sich eine größere Abweichung, während jedoch innerhalb der Reihe Xe-Ar die maximale Bindungsenergie erwartungsgemäß abnimmt. Die Differenz zwischen den mittleren gemessenen Werten $(\Delta H)_{max}$ und den berechneten Werten 9φ(He-X) beträgt:

$$(\Delta H)_{max} - 9\varphi(\text{He-Ar}) = 58 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$(\Delta H)_{max} - 9\varphi(\text{He-Kr}) = 19 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$(\Delta H)_{max} - 9\varphi(\text{He-Xe}) = -5 \text{ cal mol}^{-1}$$

Die Differenz nimmt mit abnehmender Molekülgröße des Adsorbens deutlich zu.

Diese Reihenfolge der Differenz kann in folgender Weise erklärt werden: Nimmt man an, daß in einem Loch der (111)-Fläche von Edelgaskristall die höchste Bindungsenergie beobachtet werden sollte [17] und die verschiedenen Größen der Adsorbat- und der Adsorbens-Atome in Betracht gezogen werden, so müssen die 9 erstnächsten Nachbarn in zwei Gruppen, 3 bzw. 6 Atome eingeteilt werden, da die 3 Atome, die gerade unter dem adsorbierten Helium liegen, zum He-Atom einen geringeren Abstand haben als die 6 Adsorbensatome, die sich in der oberen Netzebene befinden. Deshalb ist der Anteil der Bindungsenergie des He von den 3 Atomen φ^1 größer als von den 6 Atomen φ^2. Mit Hilfe des Lennard-Jones-Potentials wird das Verhältnis φ^2/φ^1 berechnet. Es nimmt in der Reihenfolge von Ar, Kr und Xe von 0,625 bis 0,433 ab. Aus diesem Resultat ist es möglich,

qualitativ zu erklären, daß die Differenz $(\Delta H)_{max} - 9\varphi$ mit abnehmender Molekülgröße des Adsorbens deutlich zugenommen hat.

4.5 Aussage über die Entropie der adsorbierten Moleküle

Der Zustand der adsorbierten Moleküle an den Oberflächen der Gaskondensate und die Eigenschaften der Oberflächen können durch die differentielle Entropie $\bar{s}_a$ beschrieben werden. Die Thermodynamik der physikalischen Adsorption ergibt für die differentielle Entropie $\bar{s}_a$ der adsorbierten Moleküle folgende Beziehung (vgl. Gleichung (31) im Anhang):

$$\bar{s}_a = s_g - q_{st}/T$$

wobei $q_{st} = \Delta H$ die Adsorptionswärme und s_g die molare Entropie des Gases in der Gasphase sind. Die molare Entropie s_g wird gegeben durch:

$$s_g = (3/2)R \ln M + (5/2)R \ln T - 2{,}31 + R \ln(760/p)$$

wobei M das Molekulargewicht des Gases und p der Druck des Gases im Rezipienten sind.

Abb.28 zeigt die differentielle Entropie $\bar{s}_a$ von H_2, D_2 und Ne an Xe-Kondensaten (T_k = 13,9 K) in Abhängigkeit von der Belegung bei einer Temperatur von 12,5 K. Die differentielle Entropie von Neon ist im ganzen Belegungsbereich größer als die von D_2 und H_2, während die von D_2 und H_2 vergleichbar sind. Mit zunehmender Belegung werden Maxima und Minima durchlaufen.

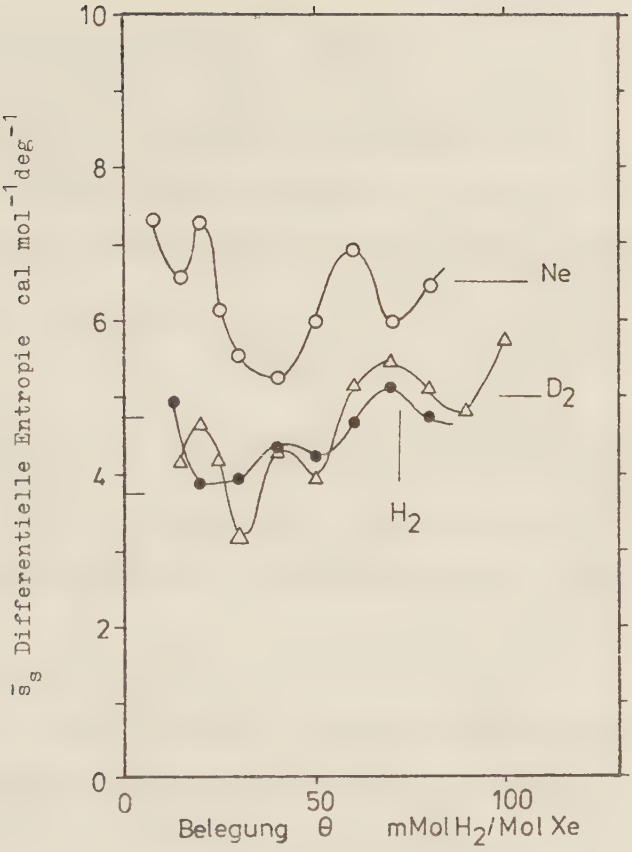

Abb.28 : Differentielle Entropie $\bar{s}_s$ von H_2, D_2 und Ne an Xe Kondensaten(T_K = 13.9K) in Abhängigkeit von der Belegung bei einer Temperatur von 12.5K

Die differentielle Entropie $\bar{s}_a$ der adsorbierten Phase besteht aus einem von der Belegung abhängigen Konfigurationsteil $\bar{s}_{kon}$ und einem thermischen nur von der Temperatur abhängigen Anteil $\bar{s}_o$:

$$\bar{s}_a(\theta,T) = \bar{s}_o(T) + \bar{s}_{kon}(\theta)$$

Die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten der adsorbierten Moleküle auf der Adsorbensfläche ergibt die Konfigurationsentropie. Für die Konfigurationsentropie der adsorbierten Moleküle ohne Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung an der homogenen Oberfläche, an der alle Adsorptionsplätze energetisch gleich sind, erhält man:

$$\bar{s}_{kon}(\theta) = - R \ln \frac{\theta}{1 - \theta}$$

Für wenige adsorbierte Moleküle besteht eine große Anzahl von Anordnungsmöglichkeiten. Dies führt zu einem Maximalwert der Konfigurationsentropie. Mit zunehmender Adsorbatbelegung verringert sich die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten und die Konfigurationsentropie nimmt ab.

Die heterogene Oberfläche der Gaskondensate setzt sich aus mehreren homogenen Oberflächen jeweils konstanter Adsorptionsenergie zusammen. Die Maxima und Minima im Verlauf der $\bar{s}_a$-Kurven dürften kleinen bzw. großen Belegungen der einzelnen homogenen Flächen entsprechen. Ein entsprechendes Verhalten wurde auch für die Dampfdruckkonstante B gefunden (vgl. Abb.28). B ist durch folgende Beziehung gegeben (vgl. Gleichung (33) im Anhang):

$$B(\theta) = \left[- \frac{1}{R} s_a(T,\theta) + f(T) \right]_p$$

Daraus folgt, daß ein Maximum von B einem Minimum von $\bar{s}_a$ entspricht und umgekehrt. Darüber hinaus gehende Aussagen, wie z.B. der Einfluß des Adsorbats, sind jedoch wegen der komplizierten Adsorbensstruktur nicht möglich.

Als nächstes wollen wir die Mobilität der adsorbierten Moleküle untersuchen. Die differentielle Entropie des adsorbierten Gases $_2\bar{s}_g$ in der zwei-dimensionalen Gasphase (vgl. s_g) ist gegeben durch:

$$_2\bar{s}_g = R \ln M + 2 R \ln T - 4{,}61 + R \ln(\pi_s/\pi)$$

wobei π der Druck in der zwei-dimensionalen Adsorbatphase und π_s der zwei-dimensionale Referenzdruck ist.

Die Werte von $\pi = \pi_s$ für H_2, D_2 und Ne sind angegeben zu $_2\bar{s}_g^{\,o}$ = 4,82, 6,20 und 9,41. In dem in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Druckbereich erhält man $\pi_s > \pi$ [24,26], deshalb ergibt sich $_2\bar{s}_g > {}_2\bar{s}_g^{\,o}$. Durch Vergleich mit Abb. 28 erhält man:

$$_2\bar{s}_g > {}_2\bar{s}_g^{\,o} > \bar{s}_a(\theta,T) > s_L$$

wobei s_L die Entropie der Flüssigkeit bei gleicher Temperatur ist. Das deutet darauf hin, daß die Mobilität der adsorbierten Moleküle größer ist als die der Flüssigkeit und kleiner als die des idealen zwei-dimensionalen Gases. Die Differenz zwischen idealen zwei-dimensionalen Gasen und den gemessenen adsorbierten Molekülen ist gegeben durch:

$$\Delta s = {}_2\bar{s}_g - \bar{s}_a(\theta,T)$$

Mit den Werten für $_2\bar{s}_g$ und $\bar{s}_a$ (vgl. Abb.28) erhält man für die unterschiedlichen Adsorbate folgende Reihenfolge:

$$\Delta s(H_2) < \Delta s(D_2) < \Delta s(Ne)$$

Das bedeutet, daß die Mobilität der adsorbierten Moleküle in der Reihenfolge Ne, D_2 und H_2 zunimmt.

5. WACHSTUM VON FESTEN GASSHICHTEN

Um zu einer qualitativen Erklärung über das Schichtwachstum der Gaskondensate zu gelangen, wird zunächst der Einfluß der Erzeugungsbedingungen auf die Sorptionskapazität kurz zusammengefaßt und in einem weiteren Abschnitt ein Vergleich dieser Ergebnisse mit aus anderen Messungen gewonnenen Aussagen über Eigenschaften von Gaskondensaten wie z.B. die Dichte von Gaskondensaten, die Isolierung von Ag-Atomen in Edelgasmatrizen und die Sättigungskeimdichte von Edelgasen [9,10,14] behandelt.

Anschluß daran wird die Porosität der Gaskondensate gedeutet und an einem Schichtwachstumsmodell wird der Einfluß der Erzeugungsparameter diskutiert. Ferner werden Hinweise für die praktische Anwendung der Gaskondensate als Sorbentien für die Vakuumerzeugung gegeben.

5.1 Einfluß der Erzeugungsbedingungen auf die Sorptionskapazität der Gasschichten

Abb.29 zeigt die durch die Extrapolationsmethode bestimmten Oberflächen von Ar-, Kr- und Xe-Kondensaten, die bei verschiedenen Temperaturen mit gleicher Einlaßrate $\dot{Q}_{Gas}$ = $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ Torr·l/s und gleicher eingelassener Menge Q_{Gas} = 36,0 Torr·l erzeugt wurden. Die Adsorptionskapazität der drei Kondensate nimmt mit abnehmender Temperatur zu, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder ab. Innerhalb der Reihe Ar-Xe nimmt die Sorptionskapazität stark zu und die Temperaturen, für die jeweils Maximalwerte erreicht werden, verschieben

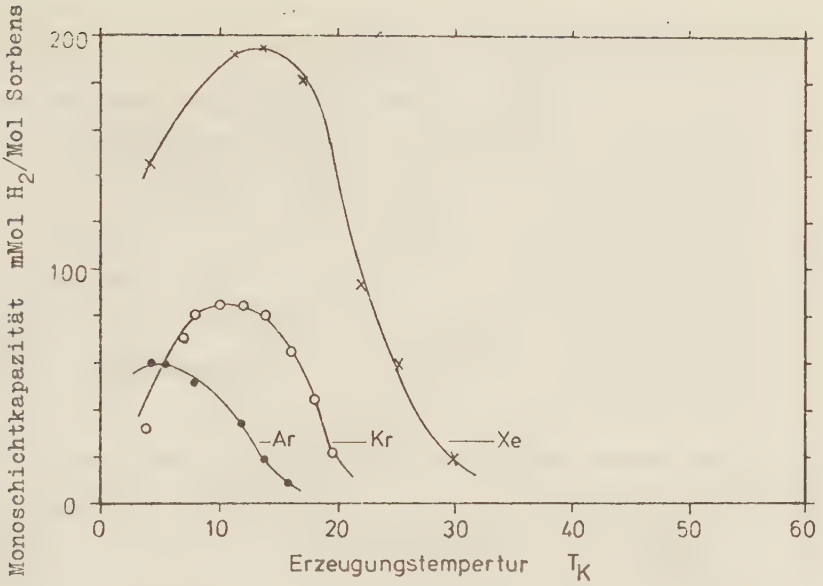

Abb.29 : Die nach der Extrapolationsmethode bestimmte Monoschichtkapazität in Abhängigkeit von der Erzeugungstemperatur von Ar, Kr und Xe Kondensaten

sich zu höheren Temperaturen. Die Erzeugungstemperaturen der Kondensate mit maximaler Adsorptionskapazität betragen 13 K für Xe, 10 K für Kr und 5,5 K für Ar und ihre Monoschichtkapazitäten sind 195, 90 und 60 mMol H_2/Mol Sorbent. Diese Erzeugungstemperaturen werden als T_{max} bezeichnet. Ein Vergleich der Kurven mit der in Abb.12 dargestellten Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Erzeugungstemperatur der Gasschichten für eine Belegung von 10 mMol H_2/Mol Sorbent zeigt, daß die Kurven gleiche Charakteristik haben. Die Monoschichtkapazitäten dieser Kondensate sind mit denen anderer Kondensate wie CH_4, C_2H_6 und C_3H_8 [6] und CO_2 [7] vergleichbar.

Eine merkliche Beeinflussung der Monoschichtkapazitäten der Gaskondensate durch Variation der Schichtdicke und der Abscheidungsgeschwindigkeit wurde nur für Temperaturen oberhalb der Temperatur, bei der für die jeweilige Gasschicht die maximale Adsorptionskapazität gefunden wurde, ($T \gtrsim 8$ K für Ar, $T \gtrsim 14$ K für Kr und $T \gtrsim 20$ K für Xe) beobachtet. Eine Erhöhung der Abscheidungsgeschwindigkeit bzw. eine Verringerung der Schichtdicken führen in diesem Temperaturbereich zu höheren Sorptionskapazitäten. Diese Beeinflussung wird mit zunehmender Erzeugungstemperatur deutlicher. Für tiefere Erzeugungstemperaturen als den optimalen wurde ein nur geringfügiger Einfluß dieser beiden Parameter auf die Sorptionskapazitäten festgestellt. Insbesondere die Unabhängigkeit der Sorptionskapazität von der Schichtdicke ist sowohl für die praktische Anwendung der Gaskondensate als Sorbentien als auch für die Deutung des Effektes der Porosität von entscheidender Bedeutung, wie in einem der nächsten Abschnitte ausgeführt werden wird.

5.2 Vergleich dieser Ergebnisse mit anderen Messungen:

5.2.1 Dichte der Edelgaskondensate

Abb.30 zeigt den Zusammenhang von Adsorptionskapazität und Kondensatdichte [9] . Die Dichtemessungen erfolgten unmittel-

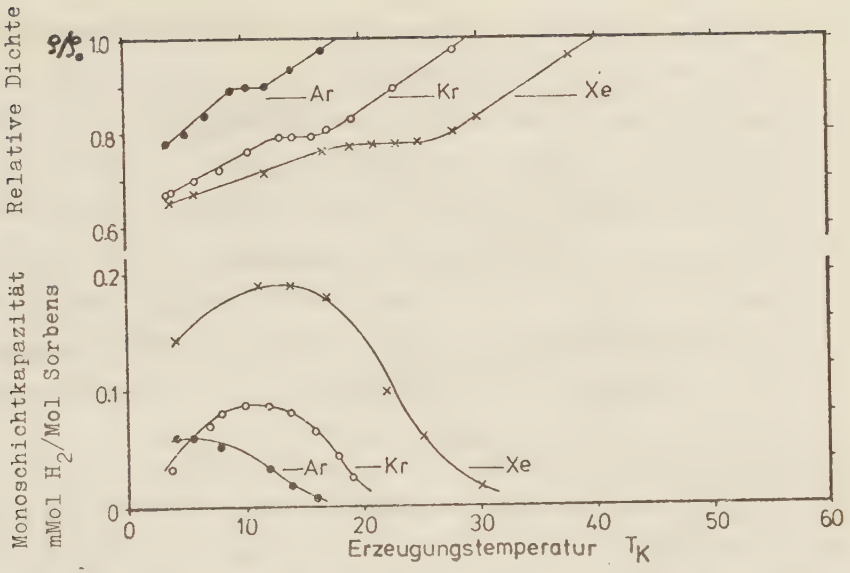

Abb.30 : Vergleich der Monoschichtkapazität mit der Dichte in Abhängigkeit von der Erzeugungstemperatur

bar während der Kondensation der Edelgase durch Beobachtung der auftretenden optischen Interferenzen. Diese Messungen zeigen, daß die Abnahme der Dichte bei einer für das jeweilige Gas charakteristischen Temperatur T_{ch_1} = 18 K, 29 K und 40 K für Ar, Kr und Xe beginnt. Die charakteristische Temperatur entspricht 0,25 der Matrixtripelpunktstemperatur. Mit kleiner werdender Temperatur nimmt die Dichte zunächst fast linear ab, bleibt dann konstant und fällt anschließend weiter ab. Die Größe der Dichteabnahme nimmt in der Reihenfolge Ar, Kr und Xe zu. Ein Einfluß der Abscheidungsgeschwindigkeit und der Schichtdicke konnte bei den Dichtemessungen nicht festgestellt werden.

Der Vergleich zeigt, daß merkliche Adsorptionskapazitäten erst bei Erzeugungstemperaturen T_{ch_2}, die dem Beginn des Plateaus in den Dichtekurven entsprechen, erzielt werden können. Für tiefere Erzeugungstemperaturen steigt die Sorptionskapazität an und erreicht für Temperaturen unmittelbar unterhalb des Bereiches konstanter Dichte einen Maximalwert [9]. Trotz der für noch tiefere Temperaturen beobachteten Dichteabnahme kann eine weitere Zunahme der Sorptionskapazität nicht beobachtet werden. Im Gegenteil, die Sorptionskapazität nimmt für tiefere Temperaturen ab.

Es soll ein Vergleich zwischen der Dichteänderung und der Sorptionskapazität für Schichten durchgeführt werden, die unter optimalen Bedingungen, d.h. bei T_{max} erzeugt wurden: Das gesamte Porenvolumen der Xe-Kondensate wurde aus Abb.16 zu 500 mMol D_2/Mol Xe (T_k = 13,9 K) bestimmt. Die relative Dichteänderung der Xe-Kondensate beträgt 0,25 bei einer Temperatur von 14 K. Eine rein geometrische Betrachtung unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Molekelgrößen von D_2 (d = 2,95 Å) und Xe (d = 4,05 Å) ergibt für D_2 eine maximale Sorptionskapazität von 600 mMol D_2/ Mol Xe, jedoch wurden nur 500 mMol D_2/ Mol Xe gemessen. Das deutet darauf hin, daß nur ca. 80% des Leervolumens dieser Kondensate für das Adsorbat zugänglich sind und ca. 20% des Leervolumens aus "geschlossenen" nicht zugänglichen Poren bestehen. Ähnliche Werte erhält man auch für Kr- und Ar-Kondensate.

Für die weitere Diskussion werden die bereits eingeführten charakteristischen Temperaturen von Gaskondensaten zur

besseren Übersicht zusammengestellt:

T_{ch_1} = die Temperatur, bei der die Abnahme der Dichte beginnt,

T_{ch_2} = die Temperatur, bei der das Plateau in der Dichtekurve beginnt,

T_{ch_3} = die Temperatur, die dem Ende des Plateaus entspricht, und

T_{max} = die Temperatur, bei der die Sorptionskapazität der Kondensate einen Maximalwert hat.

SF_6 ist ein kugelförmiges Molekül, den Edelgasen vergleichbar, daher erwartet man ähnliche Ergebnisse. Abb.31 zeigt die Dichte und die nach der Extrapolationsmethode bestimmte Adsorptionskapazität in Abhängigkeit von der Erzeugungstemperatur. Diese Ergebnisse weichen stark von denen für Edelgase ab. Mit fallender Temperatur nimmt die Dichte der SF_6-Kondensate linear ab und bleibt dann unterhalb von 30 K konstant, während sich die Dichte der Edelgase auch in diesem Bereich proportional zur Temperatur verhält. Die Adsorptionskapazität der SF_6-Kondensate steigt mit abnehmender Temperatur an, dann erreicht sie das Maximum jedoch erst bei etwa T_k = 10 K und bleibt bis T_k = 4,0 K konstant.

Dieser Vergleich zeigt, daß die Geometrie eines Moleküls nicht ausreichend ist, um dessen Kondensationsverhalten voraussagen zu können, sondern daß andere Größen wie z.B. die Energieabgabe und/oder die Art der Wechselwirkungen untereinander dieses Verhalten bestimmen.

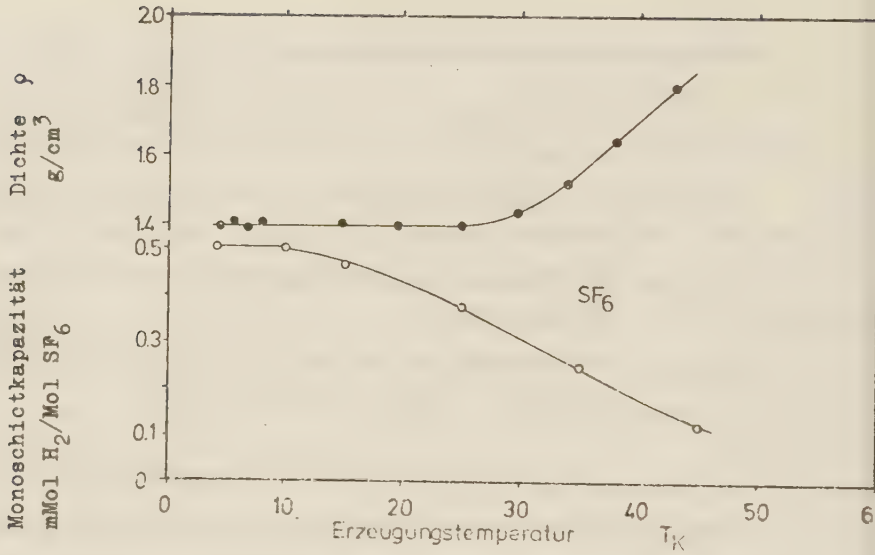

Abb.31 : Vergleich der Monoschichtkapazität mit der Dichte in Abhängigkeit von der Erzeugungstemperatur für SF_6 Kondensate .

5.2.2 Isolation von Silberatomen in Edelgasen

Interessante Zusammenhänge bestehen auch zur Matrix-Isolationstechnik, bei der bevorzugt Edelgase zur Isolierung von reaktiven Spezies verwendet werden, die unter normalen Bedingungen entweder zerfallen (instabile Verbindungen) oder zu sehr großen Aggregaten (Metallatome) anwachsen würden.

Quantitative Untersuchungen über die Isolierung von Silberatomen in Edelgasmatrizen [14] ergeben, daß oberhalb einer Temperatur von ca. 0,3 der jeweiligen Matrix-Tripelpunkts-

temperatur eine Isolierung von einzelnen Atomen selbst bei sehr hohen Gas/Metall Verhältnissen 10^3 - 10^4 praktisch unmöglich ist, d.h. die kondensierenden Metallatome aggregieren vollständig. Nach statistischen Berechnungen [58] würde man erwarten, daß bei diesen Gas/Metall Verhältnissen wenigstens 99% der kondensierenden Atome isoliert werden.

Für niedrigere Abscheidungstemperaturen ($T < 0{,}3\ T_{trp}$) nimmt der Anteil an isolierten Atomen zu und eine quantitative Isolierung der kondensierenden Ag-Atome wird für Temperaturen unterhalb von ca. 0,2 der entsprechenden Matrix-Tripelpunktstemperatur erreicht. Diese ausgezeichneten Temperaturen sind: 36 und 22 K für Xe, 28 und 16 K für Kr sowie 20 und 10 K für Ar.

Die Übereinstimmung mit den aus den Dichtemessungen ermittelten Werten T_{ch_1} und T_{ch_2} ist offensichtlich. Daraus kann geschlossen werden, daß einerseits das Schichtwachstum der Edelgaskondensate bei unterschiedlichen Temperaturen mit entscheidend für den Isolationsprozeß ist und daß andererseits bei diesen Temperaturen jeweils eine deutliche Änderung des Wachstumsprozesses auftritt.

5.2.3 Sättigungskeimdichte von Edelgasen

Diese ausgezeichneten Temperaturen werden auch von Venable et.al.[10] bei völlig anderen Messungen gefunden. Von diesen Autoren wurde die Keimbildung von Edelgasen auf Graphit unter Ultrahochvakuum-Bedingungen in Abhängigkeit von der Erzeugungstemperatur, der Gaseinlaßrate und der Kondensationszeit gemessen. Sie finden, daß nach einer gewissen Induktionszeit eine von den Erzeugungsparametern abhängige Anzahl von Edelgaskristalliten pro Flächeneinheit gebildet wird, deren Dichte mit zunehmender Kondensationszeit bis zur Koagulation der einzelnen Kristallite näherungsweise konstant bleibt. Die Dichte (Anzahl cm^{-2}) nimmt bei fester Temperatur mit zunehmender Kondensationsrate bzw. bei fester Kondensationsrate mit abnehmender Substrattemperatur stark zu.

Ferner finden sie, daß die Dichten unterhalb bzw. oberhalb einer für das jeweilige Gas charakteristischen Temperatur (oder Übergangstemperatur) andere Abhängigkeiten von der Erzeugungstemperatur besitzen. Für Temperaturen unterhalb der charakteristischen Temperatur T_{ch} wird eine schwächere Zunahme der Dichten mit abnehmender Temperatur festgestellt als für Temperaturen oberhalb von T_{ch}. Diese Temperaturen sind: 25,7 K für Ar, 32,3 K für Kr und 37,8 K für Xe (vgl. Tabelle 7). Die Übereinstimmung dieser Temperaturen mit den aus den Dichtemessungen ermittelten Temperaturen T_{ch_1} ist als sehr gut zu bezeichnen.

Interessant ist in diesem Zusammenhang ferner, daß unter vergleichbaren Bedingungen, d.h. bei gleicher Rate und gleicher

Tabelle 7: Vergleich der charakteristischen Temperaturen der Gaskondensate von verschiedenen Messungen.

	Keimbildung nach Venable		Dichtemessung	Matrixisolation	Adsorption
[K]	berechnet $T_{1,2}$	gemessen $T_{1,2}$	T_{ch_2}	völlige Isolation	maximale Kapazität
Xe	25,1	----	25	22	13
Kr	20,6	----	17	16	10
Ar	15,4	----	12	10	6
[K]	$T_{2,6}$	$T_{2,6}$	T_{ch_1}	Anfang der Isolation	Auftritt der Kapazität
Xe	41,2	37,8	40	36	35
Kr	31,5	32,3	29	28	24
Ar	22,8	25,7	18	20	18

reduzierter Temperatur die Dichte in der Reihenfolge Ar-Xe zunimmt. Bei sehr tiefen Temperaturen werden Maximalwerte von ungefähr 10^{12} cm^{-2} für Xe, 10^{11} cm^{-2} für Kr und von 10^{9} cm^{-2} für Ar gemessen.

Venable et.al. deuten ihre Ergebnisse im Rahmen der heterogenen atomistischen Keimbildungstheorie [59] nach Lewis et.al. [60]. Sie nehmen also an, daß eine bestimmte Anzahl von Keimen entsteht, die der Sättigungskeimdichte N_s entspricht, und daß diese Anzahl der beobachteten Anzahl von Edelgaskristalliten entspricht. Die Sättigungskeimdichte N_s ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$N_s/N_o = (\dot{Q}_{Gas}/N_o\nu)^{(1,5n^*+1)/(n^*+4)} \exp\left\{\frac{(1,5n^*+1)E_d+2E_{n^*}}{(n^*+4)kT}\right\} \quad (9)$$

N_o ist die Anzahl der Plätze auf der Oberfläche, $\dot{Q}_{Gas}$ die Kondensationsrate, ν die Schwingungsperiode mit einer Ordnung von 10^{-12} s, E_d die Diffusionsenergie auf der Oberfläche und E_{n^*} die Bildungsenergie eines Edelgaskeimes bestehend aus n* Atomen. Mit den Konstanten A, B und C ergibt sich die Beziehung (9) in übersichtlicher Form zu:

$$\lg N_s = A + B/T + C \lg \dot{Q}_{Gas} \quad (10)$$

Weiterhin wird angenommen, daß mit abnehmender Temperatur immer weniger Atome nötig sind, um einen stabilen Keim zu bilden. Für den Übergang von einem Keim mit n* Atomen zu einem mit m* Atomen gilt die Bedingung:

$$N_s(n^*) = N_s(m^*) \quad (11)$$

Mit zunehmender Temperatur soll die Anzahl von Atomen in einem stabilen Keim von 1 nach 2 und von 2 nach 6 zunehmen.

Aus den Beziehungen (9) und (11)folgen bei Kenntnis von E_d die entsprechenden Übergangstemperaturen $T_{1,2}$ und $T_{2,6}$. Diese Temperaturen sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Werten ist zufriedenstellend.

5.3 Qualitative Deutung des Schichtwachstums und des Effektes der Porosität

Das Modell, das hier vorgeschlagen wird, ist in Ansätzen bereits von Yuferov [3] gegeben worden. Die Vielzahl von Vergleichsmöglichkeiten mit anderen Ergebnissen sowie die systematische Untersuchung des Einflusses der Parameter auf die Sorptionskapazitäten der Gaskondensate erlauben es jedoch, wesentlich detailliertere Aussagen zu machen.

In Tabelle 7 sind die aus den unterschiedlichen Messungen erhaltenen ausgezeichneten Temperaturen dargestellt. Die gute Übereinstimmung mit den in der Keimbildungstheorie postulierten Temperaturen $T_{1,2}$ und $T_{2,6}$ legt es nahe anzunehmen, daß das Schichtwachstum tatsächlich von der Größe (Atomanzahl) des stabilen Keims beeinflußt wird. Im Anfangsstadium wird eine von den Erzeugungsparametern abhängige Anzahl von Keimen gebildet. Jeder dieser Keime hat einen mittleren Einzugsbereich, dessen Größe stark von der Übersättigung abhängt. Die in diesen Bereichen kondensierenden Atome

diffundieren zu den stabilen Keimen und diese Keime wachsen bis zur Koagulation der einzelnen Kristallite. Unterschiedliche Substratmaterialien bei den verschiedenen zum Vergleich herangezogenen Messungen dürften ohne wesentlichen Einfluß auf die Keimbildung sein, da wesentlich bessere Vakuumbedingungen erforderlich sind, um solche Abhängigkeiten messen zu können. Das Substrat ist in allen diesen Messungen vermutlich eine aus den Restgaskomponenten gebildete feste Gasschicht.

Diesen Vorstellungen entsprechend sollten die mittleren Kristallitdimensionen sehr stark von der Übersättigung abhängen. Strukturuntersuchungen zeigen, daß die Kristallitdimensionen von mit großen Übersättigungen erzeugten Schichten in der Größenordnung $d \sim 10^2$ Å liegen (CO_2, T_k = 10 - 20 K und N_2, Ar, O_2, CH_4, T_k = 4 - 8 K), während mit geringen Übersättigungen erzeugte Schichten sehr viel größere Kristallitabmessungen $d \sim 10^4$ Å besitzen (CO_2, T_k = 78 K und N_2, Ar, O_2, CH_4, T_k = 20 K)$\begin{bmatrix} 61 \\ -70 \end{bmatrix}$. Weitere Strukturuntersuchungen an Ar- und Xe-Filmen (T_k = 4 K) zeigen eine bevorzugte Orientierung der (111)-Fläche in Aufwachsrichtung. Die Kristallitdimensionen parallel zur Substratfläche betragen 100 - 200 Å, während die Dimensionen in Aufwachsrichtung mit der Schichtdicke $l > 1000$ Å identisch sind. Dieses Ergebnis legt es nahe anzunehmen, daß nach erfolgter Koagulation das Schichtwachstum an diesen Kristalliten in Aufwachsrichtung erfolgt, d.h. daß die Keimdichte bis zu sehr dicken Schichten der dominierende Parameter des Schichtwachstums bleibt.

Um die Sorptionskapazitäten der Gaskondensate erklären zu können, muß angenommen werden, daß das Kristallitgefüge keine

kompakte Struktur bildet, sondern daß zwischen den kristallinen Bereichen Poren existieren. Diese Poren werden durch die Korngrenzen der einzelnen Kristallite begrenzt und besitzen entsprechend den obigen Ausführungen eine bevorzugte Orientierung senkrecht zum Substrat. Für hohe Adsorbatbelegungen konnten die Isothermen als BET-Isothermen des Typs II klassifiziert werden, so daß der maximale mittlere Porendurchmesser zu ~ 20 Å abgeschätzt werden konnte (vgl. Abb.17). Die weitgehende Unabhängigkeit der Sorptionskapazität von der Schichtdicke, die unter bestimmten Erzeugungsbedingungen gefunden wurde, ist ein weiterer Hinweis für die vorzugsweise Orientierung des Porensystems in Aufwachsrichtung des Kondensates. An Metallkondensaten wurde eine solche Vorzugsrichtung ebenfalls festgestellt. Bei diesen Untersuchungen konnte darüber hinaus festgestellt werden, daß die Vorzugsrichtung durch Änderung des Einfallswinkels der kondensierenden Metallteilchen beeinflußbar ist [69,70].

Als für die Adsorption wirksame Bereiche der Gaskondensate wurden die Oberflächen der einzelnen orientierten Kristallite bzw. die zwischen diesen vorhandenen Poren identifiziert. Die starke Zunahme des Sorptionsvermögens mit abnehmender Erzeugungstemperatur läßt sich zwanglos durch die starke Reduktion des mittleren Kristallitdurchmessers (parallel zur Substratoberfläche) entsprechend einer Zunahme der Sättigungskeimdichte mit abnehmender Temperatur und die damit bewirkte Zunahme der Oberfläche sowie des Porenvolumens erklären. Die größten Sorptionskapazitäten ergeben sich also für Erzeugungs-

temperaturen unterhalb $T_{1,2}$, da bei diesen Temperaturen Maximalwerte der Sättigungskeimdichte erreicht werden, in völliger Übereinstimmung mit den gefundenen Resultaten.

Für tiefere Temperaturen tritt eine schwache Abnahme der Sorptionskapazität der Edelgaskondensate auf, während die Dichte entsprechend der Modellvorstellung noch weiter abnimmt. Das kann in der folgenden Weise erklärt werden: Die Kristallitgröße wird unter diesen Bedingungen so klein, daß ein Teil der Poren für das Adsorbat nicht zugänglich ist, d.h. die Konfiguration der Poren ändert sich von "offen" nach "geschlossen".

Nach der Keimbildungstheorie ist ferner ein Einfluß der Einlaßrate auf die Kristallitgröße und damit auf die Sorptionskapazität zu erwarten. Die erwartete Zunahme der Sorptionskapazität wurde jedoch nur für Temperaturen oberhalb von $T_{1,2}$ gefunden. Für tiefere Erzeugungstemperaturen erreicht die Sättigungsdichte unter vergleichbaren Bedingungen extrapolierte Werte z.B. für Xe von 10^{14} cm^{-2}, so daß eine größere Änderung der Einlaßrate nötig wäre, um merkliche Änderungen der Sorptionskapazität zu erzielen.

Im Temperaturbereich oberhalb von $T_{1,2}$ ist die thermische Energie groß genug, um irreversible Änderungen der Kondensatstruktur hervorzurufen. Temperung bei $T > T_{1,2}$ von Kondensaten, die unterhalb von $T_{1,2}$ erzeugt wurden, führt zu einer Verringerung der Sorptionskapazität. Für Temperaturen oberhalb von $T_{1,2}$ muß also bei Sorptionsmessungen ein weiterer Parameter berücksichtigt werden.

Venable et.al. finden für die Maximalwerte der Sättigungskeimdichte innerhalb der Reihe Ar-Xe eine starke Zunahme. Diese Zunahme erklärt im Rahmen dieses Modells die innerhalb der Reihe Ar-Xe beobachtete Zunahme der relativen Dichteänderung und die damit korrespondierende Zunahme der Sorptionskapazität.

6. MODELLRECHNUNG DER PHYSISORPTION AN HETEROGENEN OBERFLÄCHEN

Die Physisorption auf heterogenen Oberflächen wird mit einem Modell behandelt unter der Annahme, daß eine lokalisierte Adsorption vorliegt, die Wechselwirkung zwischen den Adsorbatteilchen vernachlässigbar ist und sich die heterogene Oberfläche aus mehreren homogenen Oberflächen mit jeweils energetisch gleichwertigen Adsorptionsplätzen zusammensetzt [71-83].

6.1 Modell

Die heterogene Oberfläche, die aus c homogenen Oberflächen besteht, wird in folgender Weise charakterisiert:

N_i: die Anzahl der Adsorptionsplätze der i-ten homogenen Oberfläche

μ_i°: das zugehörige chemische Potential der Adsorption

$\theta_i = M_i/N_i$: die Oberflächenkonzentration bzw. die Belegung der i-ten homogenen Oberfläche

$N = \Sigma N_i$: die gesamte Anzahl der Adsorptionsplätze

$M = \Sigma M_i = \Sigma \theta_i N_i$: die Anzahl der gesamten adsorbierten Moleküle

$\theta = M/N = \Sigma N_i \theta_i / \Sigma N_i$: die Oberflächenkonzentration der gesamten Oberflächen

$f_i = N_i/N$: der Bruchteil der i-ten Adsorptionsplätze ($\Sigma f_i = 1$)

E_i: Bindungsenergie der i-ten Adsorptionsplätze

Im Gleichgewicht gilt für die chemischen Potentiale die Beziehung:

$$\mu_g = \mu_1 = \mu_2 = \cdots = \mu_c$$

wobei μ_i $(1 \leq i \leq c)$ das chemische Potential der adsorbierten Moleküle an der i-ten homogenen Oberfläche ist und μ_g das chemische Potential in der Gasphase.

Die Adsorption an jeder homogenen Oberfläche kann durch die Langmuir-Gleichung beschrieben werden. Für die i-te homogene Oberfläche erhält man:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + kT \ln \frac{\theta_i}{1 - \theta_i} \qquad (12)$$

Bei einem Belegungsgrad $\theta_i = 0.5$ erhält man $\mu_i = \mu_i^{\circ}$ und diese Größe μ_i° ist von der Belegung θ_i unabhängig, deshalb wird μ_i° das chemische Standardpotential genannt.

Für die Gasphase erhält man:

$$\mu_g = \mu_o + kT \ln p \qquad (13)$$

wobei $\mu_o = - kT \ln \left\{ (2\pi mkT/h^2)^{3/2} kT \right\}$ das chemische Potential eines Atoms in der Gasphase unter Normaldruck ist. Hierbei ist m die Masse des Atoms, h das Plancksche Wirkungsquantum und k die Boltzmann-Konstante.

Aus Gleichung (12) und Gleichung (13) ergibt sich

$$\Delta\mu_i = \mu_o - \mu_i^{\circ} = kT \left\{ \ln \frac{\theta_i}{1 - \theta_i} - \ln p \right\} \qquad (14)$$

$\Delta\mu_i$ ist die Differenz zwischen dem chemischen Standardpotential in der Gasphase und in der Adsorptionsphase an der i-ten Oberfläche. Die Numerierung der homogenen Oberfläche wird in Richtung abnehmenden chemischen Standardpotentials

vorgenommen. Aus Gleichung (14) erhält man bei gleicher Temperatur und gleichem Druck:

$$\theta_1 > \theta_2 > \theta_3 \ldots\ldots$$

d.h. die Oberflächenkonzentration nimmt in der gewählten Reihenfolge ab.

Mit den folgenden Abkürzungen

$$\begin{aligned} A_i &= \frac{\mu_1^{\circ} - \mu_i^{\circ}}{k\,T} \\ &= \ln \frac{\theta_i}{1 - \theta_i} - \ln \frac{\theta_1}{1 - \theta_1} \qquad (15) \\ x_i &= \exp(-A_i) \\ u &= \exp(-\Delta\mu_1^{\circ}/kT) \end{aligned}$$

erhält man:

$$x_i\, u = \exp(-\Delta\mu_i^{\circ}/kT) \qquad (16)$$

Aus Gleichung (14) und Gleichung (16) erhält man als Isothermengleichung für die i-te Fläche:

$$\theta_i = \frac{p}{p + x_i u}$$

und für die gesamte Adsorptionsfläche erhält man:

$$\theta = \frac{1}{N} \sum N_i \frac{p}{p + x_i u} \qquad (17)$$

Für die Adsorptionswärme $E = \Delta H$ ergibt sich:

$$E = \sum_i E_i \cdot f_i \qquad (18)$$

Im Rahmen dieses Modells wird eine Beschreibung der gemessenen Isothermen und des gefundenen Verlaufs der Adsorptionsenergie in Abhängigkeit von der Belegung vorgenommen. Die Berechnung wurde auf dem Telefunken-Rechner (TR 440) durchgeführt. Wie bereits erwähnt, bestehen die Gaskondensate aus kleinen Kristalliten mit verschiedenen Oberflächen bzw. verschiedenen Adsorptionsplätzen. Die Adsorptionsplätze mit den Koordinationszahlen 3 bzw. 4 sind in relativ großer Häufigkeit vorhanden, während Adsorptionsplätze mit Koordinationszahlen 5 bis 9, d.h. Adsorptionsplätze in Leerstellen, Hohlkanten, Stufen usw. in geringerer Anzahl vorhanden sind. Für die Mehrschichtenadsorption wird die Koordinationszahl als 2 angenommen. Die energetische Heterogenität der Gaskondensate wird durch das Vorhandensein von 8 verschiedenen Adsorptionsflächen mit Koordinationszahlen im Bereich 9 bis 2 erklärt.

Für die Berechnung wird angenommen, daß die Adsorptionsenergie in erster Näherung durch das Produkt der Koordinationszahl und der aus dem geometrischen Mittel berechneten Bindungsenergie zwischen Adsorbens- und Adsorbatteilchen $\varphi(X\text{-}Y)$ gegeben ist.

Die Anzahl N_i an Adsorptionsplätzen und die Adsorptionsenergie E_i der i-ten Oberfläche wurden in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8: Die Anzahl der Adsorptionsplätze N_i und die Adsorptionsenergie E_i der i-ten homogenen Oberfläche

Oberfläche i	8	7	6	5	4	3	2	1
N_i	1000	300	150	50	10	5	2	1
$E_i/\varphi(X-Y)$	2	3	4	5	6	7	8	9

6.2 Ergebnisse der Berechnung

Die Adsorptionstemperatur ist nach Gleichung (15) durch folgende Beziehung gegeben:

$$T = \frac{\mu_i^{\circ} - \mu_{i+1}^{\circ}}{k\,\Delta A}$$

Bei einem festen Wert von $\Delta A = 4{,}0$ wird sie zu $T = T_o$ definiert. Abb.32 zeigt die berechneten Isothermen mit ΔA als Parameter ($\Delta A = 4{,}0$, 2.0 und 1,0). Der Verlauf der berechneten Kurven ist den gemessenen Isothermen sehr ähnlich. Mit zunehmendem ΔA bzw. mit abnehmender Temperatur wird bei gleicher Differenz $\mu_i^{\circ} - \mu_{i+1}^{\circ}$ der Neigungswinkel kleiner und bei gleicher Temperatur wird mit zunehmender Differenz $\mu_i^{\circ} - \mu_{i+1}^{\circ}$ der Neigungswinkel kleiner.

In erster Näherung ist die Differenz $\mu_i^{\circ} - \mu_{i+1}^{\circ}$ durch die Differenz der Bindungsenergien an der i-ten und (i+1)-ten Fläche gegeben :

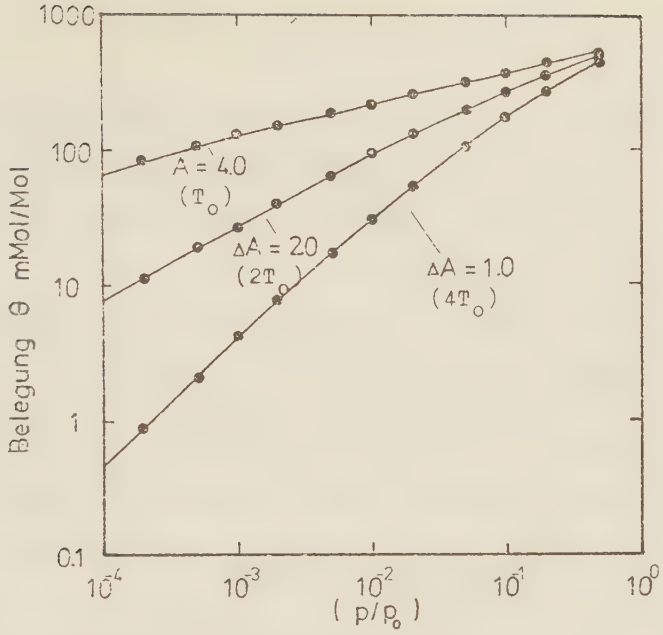

Abb.32 : Berechnete Isothermen für eine heterogene Oberfläche

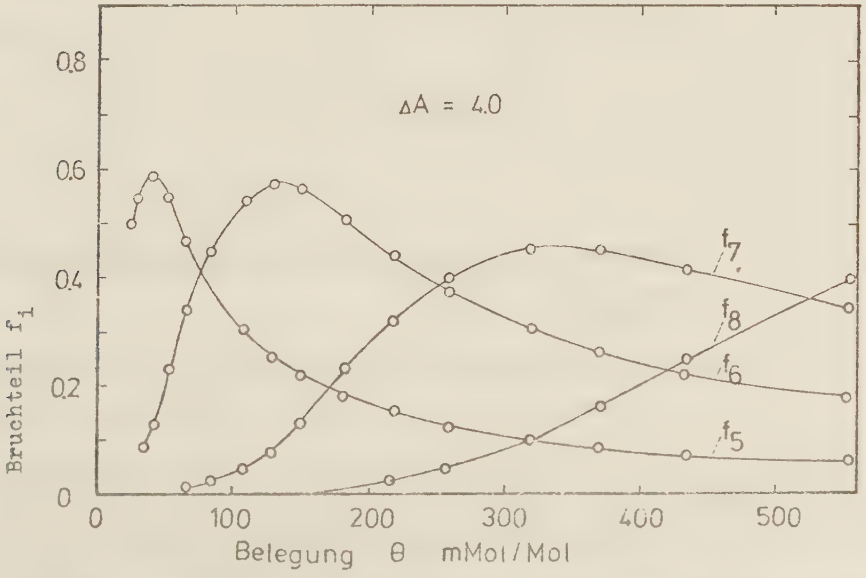

Abb.33 : Die Verteilung der adsorbierte Moleküle über verschiedene homogene Oberflächen bei ΔA = 4.0 als Funktion von der Belegung.

$$\mu_i^{\circ} - \mu_{i+1}^{\circ} = \varphi(X\text{-}Y)$$

wobei $\varphi(X\text{-}Y)$ die aus dem geometrischen Mittel berechnete Bindungsenergie ist. Unter diesen Annahmen können berechnete Isothermen mit experimentellen Ergebnissen direkt verglichen werden.

Abb.33 zeigt die Verteilung der adsorbierten Moleküle über verschiedene Adsorptionsplätze z.B. bei $\Delta A = 4$ als Funktion der Belegung. Die Oberflächenkonzentration an der 5-ten Fläche erreicht eine maximale Belegung bei einer Gesamtbelegung der Schicht von $\theta = 40$ mMol/Mol, während Flächen mit geringeren Adsorptionsenergien erst bei höheren Gesamtbelegungen besetzt werden.

Die mittels der Beziehung (18) berechnete Adsorptionswärme in Abhängigkeit von der Belegung ist in Abb.34 dargestellt. Der Verlauf der berechneten Kurven ist dem der gemessenen ebenfalls sehr ähnlich. Im Bereich $\theta \lesssim 5 \cdot 10^{-3}$ werden die Maximalwerte der Adsorptionswärme beobachtet.

6.3 Vergleich der berechneten Werte mit experimentellen Ergebnissen

Hier wird ein Vergleich der berechneten Isothermen und Adsorptionswärmen mit denen des He/Kr-Systems durchgeführt. Mit Hilfe von Gleichung (7) und Gleichung (15) sind die entsprechenden Temperaturen bei den gewählten Parametern $\Delta A = 4{,}0$ und $2{,}0$ für das He/Kr-System jeweils $T_k = 5{,}0$ K und $T = 10$ K, da $\varphi(\text{He-Kr}) = 40$ cal mol^{-1} ist.

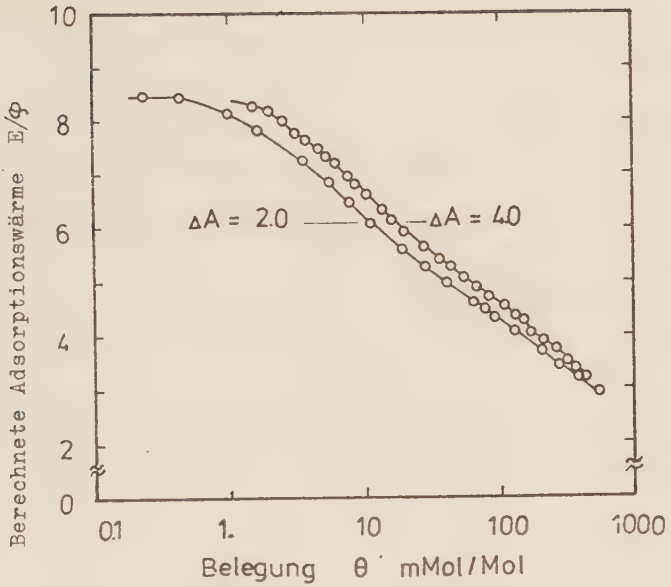

Abb.34 : Die berechnete Adsorptionswärme in Abhängigkeit von der Belegung θ .

Bei diesem Modell entsprechen die Adsorptionsplätze für die Monoschichtadsorption ($i \geq 3$) ca. 1/3 der gesamten Plätze (vgl. Tabelle 8) und die nach der Extrapolationsmethode bestimmte Monoschichtkapazität der Kr-Kondensate ist 100 mMol/Mol, deshalb wurde die aufgetragene Belegung mit 3 für das Modell und mit 10 für die Kr-Kondensate geeicht, d.h. die Belegung $\theta = 1$ entspricht der Monoschichtkapazität des jeweiligen Systems.

Für das System He/Kr wurden die Messungen für relative Drücke $p/p_o \leq 10^6$ durchgeführt. Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Kurven ist gut (vgl. Abb.35). Ge-

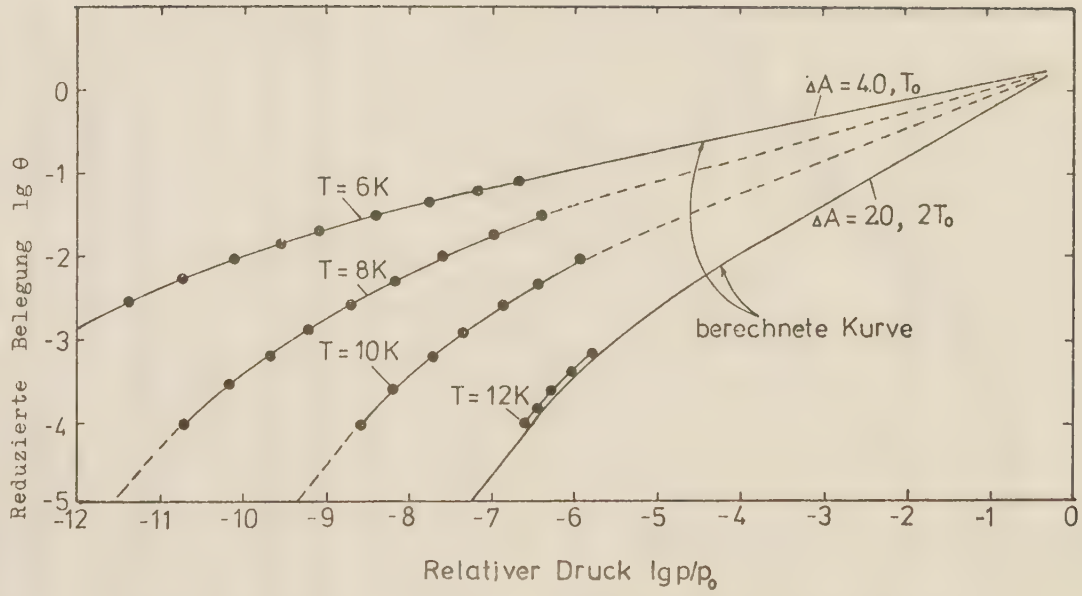

Abb.35 : Vergleich der berechneten Isothermen mit gemessenen für das System He/Kr.

ringe Unterschiede ergeben sich bezüglich der Temperatur der Modellisothermen und der gemessenen Kurven. So ergeben sich z.B. bei gewählten Parametern $\Delta A = 4,0$ bzw. 2,0 für die Modellisothermen Temperaturen von $T_o = 5$ K bzw. $2T_o = 10$ K, während die Temperaturen der gemessenen Isothermen 6 K bzw. 12 K sind (vgl. Abb.35). Eine Übereinstimmung der Temperaturen ist durch eine entsprechende Anpassung der Differenz der chemischen Standardpotentiale möglich.

Abb.36 zeigt einen Vergleich der berechneten mit der gemessenen Adsorptionswärme in Abhängigkeit von der Belegung.

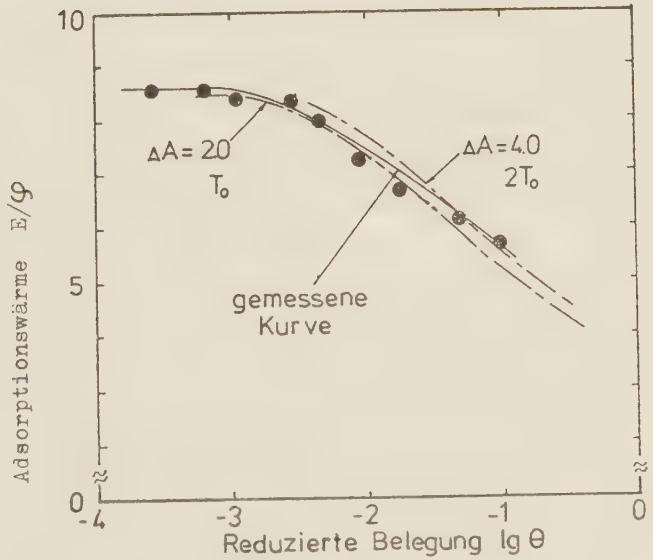

Abb.36 : Vergleich der berechneten mit der gemessenen Adsorptionswärme in Abhängigkeit von der Belegung

Die aus dem Modell folgende geringe Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärme konnte in der vorliegenden Arbeit wegen der Beschränkung des für die Messungen gegebenen Druckbereiches von 10^{-4} bis 10^{-8} Torr nicht festgestellt werden.

7. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß der Kondensationsparameter wie Erzeugungstemperatur, Kondensationsrate und Schichtdicke auf die Größe des Porenvolumens kondensierter Gasschichten kugelförmiger Gase wie Ar, Kr, Xe und SF_6 systematisch untersucht und die Wechselwirkung von Gasen wie He, H_2, D_2 und Ne mit Kondensaten der oben genannten Gase in Abhängigkeit von der Belegung gemessen.

Für Erzeugungstemperaturen unterhalb von 0,3 der Tripelpunktstemperatur T_{trp} des entsprechenden Gases findet man mit abnehmender Temperatur eine starke Zunahme der Porosität der Kondensate, die für Temperaturen um 0,1 T_{trp} Maximalwerte erreicht. Für noch tiefere Erzeugungstemperaturen wird für die Edelgase eine geringe Abnahme beobachtet, während die Porosität von SF_6-Kondensaten für Temperaturen unterhalb von 0,1 T_{trp} konstant bleibt. Innerhalb der Reihe Ar-Xe wächst die maximale Porosität und die Temperaturen, bei denen sie erreicht wird, verschieben sich zu höheren Werten.

Ein meßbarer Einfluß der Kondensationsrate und der Schichtdicke auf die Größe der Porosität wurde nur für Erzeugungstemperaturen oberhalb von ca. 0,2 T_{trp} gefunden. In diesem Zusammenhang ist es erwähnenswert, daß die Porosität bei Temperaturen unterhalb von 0,15 T_{trp} erhalten bleibt, während die Schichten bei höheren Temperaturen irreversible Änderungen unter Verringerung des Porenvolumens erfahren.

Ein Vergleich mit aus anderen Messungen gewonnenen Aussagen über die Eigenschaften von Gaskondensaten wie Dichte, Größe und Aufwachsrichtung der Kristallite sowie Aussagen über das Isolationsverhalten von Ag-Atomen in Edelgaskondensaten zeigen, daß ein enger Zusammenhang mit den hier beschriebenen Ergebnissen besteht. Insbesondere findet man in guter Übereinstimmung bei allen diesen Messungen jeweils zwei ausgezeichnete Temperaturen, die Temperaturbereiche mit unterschiedlichen Eigenschaften der Gaskondensate voneinander trennen.

Unter Zugrundelegung dieser Ergebnisse sowie von Vorstellungen der atomistischen Keimbildungstheorie ist es möglich, das Schichtwachstum qualitativ zu deuten und zu zeigen, daß das Auftreten der Porosität an eine Reduktion des mittleren Kristallitdurchmessers auf $\sim$ 100 Å gebunden ist. Ferner kann gezeigt werden, daß mit großer Wahrscheinlichkeit die Kristallitdimensionen in der Aufwachsrichtung der Kondensate die Dimensionen senkrecht dazu übertreffen. Die Dimensionen der zwischen den einzelnen Kristalliten existierenden Poren wird zu $d \gtrsim 20$ Å abgeschätzt.

Bei der Adsorption der Gase lassen sich zwei Bereiche mit etwa gleicher Sorptionskapazität deutlich unterscheiden, der Bereich der Monoschicht- sowie der Bereich der Mehrschichtenadsorption. Die Monoschichtadsorption findet an den Korngrenzen der Kristallite statt, während die Mehrschichtenadsorption im Porenvolumen erfolgt.

Die Adsorption im Monoschichtbereich ist durch eine starke energetische Heterogenität der adsorbierenden Kristallitoberflächen charakterisiert. Aus dem Verlauf der gemessenen Adsorptionswärmen kann jedoch auf das Vorhandensein einer großen Anzahl jeweils energetisch gleichwertiger Adsorptionsplätze z.B. Plätze auf (111)- und (100)-Flächen mit Koordinationszahlen von 3 bzw. 4 geschlossen werden. Innerhalb der Adsorbatreihe He, H_2, D_2 und Ne findet man ferner eine deutliche Zunahme der Adsorbat-Adsorbat- gegenüber der Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkung, insbesondere bei der Besetzung von Adsorptionsplätzen mit niedrigen Koordinationszahlen.

Bei sehr niedrigen Belegungen $\theta \leq 10^{-1}$ mMol/Mol bleibt die Adsorptionswärme von He an Edelgaskondensaten (323, 345 bzw. 370 cal mol^{-1} für Ar, Kr bzw. Xe) unabhängig von der Belegung.

Ein Vergleich dieser Werte mit theoretischen unter idealisierten Bedingungen errechneten Werten zeigt, daß die theoretischen Werte zu groß sind und dementsprechend eine neue Berechnung unter Änderung bestimmter Annahmen nötig ist.

Eine Beschreibung der Ergebnisse ist für mittlere Belegungen durch die DRK-Adsorptionstheorie und im daran anschließenden Belegungsbereich durch BET-Isothermen möglich, während die Freundlichen Adsorptionsisothermen für die Beschreibung bei den niedrigsten Belegungen nur näherungsweise angewendet werden kann.

Unter den Annahmen der Existenz von 8 energetisch verschiedenen Adsorptionsplätzen und einer durch die Messungen nahegelegten entsprechenden Häufigkeitsverteilung für diese Plätze ist eine zufriedenstellende Beschreibung der gemessenen Isothermen als auch der Verlauf der Adsorptionswärme in Abhängigkeit von der Belegung möglich.

8. LITERATURVERZEICHNIS

1. R.T.Brackmann und W.L.Fite
   J.Chem.Phys. 34(1961) 1572

2. A.L.Hunt, C.E.Taylor und J.E.Omohundro
   Advan. Cryog. Eng. 8 (1963) 100

3. V.B.Yuferov
   Soviet.Phys.Tech.Phys. 20 (1975) 378

4. K. E. Tempelmeyer
   "Sorption pumping of hydrogen by cryodeposits and sorption capacity measurement"
   AEDC-TR-69-266 (1970)

5. W.D.Schönherr
   Dissertation T.U. Berlin (1970)

6. V. Töller
   Dissertation T.U. Berlin (1971)

7. W.Schulze
   Dissertation T.U. Berlin (1971)

8. K.Kutzner
   Dissertation T.U. Berlin (1971)

9. W.Schulze und D.M.Kolb
   J.Chem.Soc.Faraday.TransII. 70 (1974) 1098

10. J.A.Venables und D.J.Ball
    Proc.Roy.Soc.Lond. A322 (1971) 331

11. F.Ricca
    Suppl.Nuovo.Cimento. Vol.V (1967) 339

12. R.Dovesi, C.Pisani und F.Ricca
    J.Chem.Soc.Faraday. Trans.II 69 (1973) 1330

13. W.Schulze, D.M.Kolb und H.Gerischer
    J.Chem.Soc.Faraday.Trans.II 71 (1975) 1763

14. W.Schulze, H.U.Becker und H.Abe
    Berichte. Bunsen. Jan .(1978) to be published

15. V.B.Yuferov, V.S.Vojtsenya, E.I.Skibenko und Yu.V.Kholod
    Proc.IAEA workshop Culham , United Kingdom, 29.Jan-15,Feb. 1974

16. H. Abe
Diplomarbeit F.U. Berlin (1976)

17. K. Wandelburg
Dissertation T.U Berlin (1970)

18. Hand b.d. Physik. Bd.12, s.607, Gl.14
Berlin/Göttingen/Heidelberg

19. J.C.Williams
J.Vac. Sci & Technol. 8(1971) 446

20. J.B. Sousa
Cryogenics (1968) 105

21. NBS Technical Note 641
"Survay of the properties of the hydrogen isotopes"
1973

22. K.Clusius
Z.Physik.Chem B4(1929) 1

23. Gerald. L. Pollack
Revie of Modern Phys. (1964) 748

24. Alfred Clark " The theory of adsorption and catalysis"
Academic Press , 1970

25. S. J. Gregg und K.S.W.Sing
"Adsorption , surface area and porosity"
Academic Press , 1967

26. R. A. Ross
" On physical Adsorption"
John Wiley & Son. Inc 1964

27. M.M.Dubinin
"Adsorption-Desorption Phenomena"
Academic, London , 1972

28. M. Smutek
Surf. Sci. 52 (1975) 445

29. L.B.Harris
Surf. Sci. 13 (1969) 377

30. K.S.W.Sing
Berichte. Bunsen 79 (1975) 724

31. D.H.Everett
Berichte. Bunsen 79(1975)732

32. M.M.Dubinin
Prog. Surf. Membrance Sci. Vol.9
Academic Press (1975)1-70

33. D.M.Yound and A.D.Crowell
"Physical adsorption of gases"
Butterworths 1962

34. P.H.Emmett, S.Brunauer
J.Amer.Chem.Soc. 59 (1937) 1553

35. S.Brunauer, P.H.Emmett
J.Amer.Chem.Soc. 57(1935) 1754

36. S.Brunauer, P.H.Emmett und E.Teller
J.Amer.Chem.Soc. 60 (1938) 309

37. D.C. Henry
Phil. Mag. 44(1938) 689

38. M. Polanyi
Verh. Dtsh. Physik. Ges. 16(1914) 1012

39. B.P. Bering und V.V. Serpinski
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 148(1963) 1331

40. B.P.Bering, M.M.Dubinin und V.V.Serpinski
J.Colloid. Int. Sci. 21(1966)378

41. B.P. Bering, E.G.Zukovskaja, B.C.Rachmukov und V.V.Serpinski
Z.Chem. 9(1969) 13

42. M.G. Kaganer
Proc. Akad. Sci. USSR 116 (1957) 603

43. M.G. Kaganer
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 138(1961) 405

44. J.P. Hobson
J.Phys. Chem. 73(1969) 2720

45. F.Ricca, R.Medana und A.Bellardo
Z.Phys.Chem. 52(1967) 276, 318

46. J.P. Hobson und R. Chapman
"Adsorption-Desorption Phenomena"
Academic, London (1972) 33

47. T.J. Lee
Surf. Sci. 44(1974) 389

48. M. Ross und W.A. Steele
J.Chem.Phys. 35(1961) 862

49. A.A. Antoniou
J.Chem.Phys. 62(1975) 779

50. F.Ricca, C.Pisani und E.Garronf
J.Chem.Phys. 51(1969) 4079

51. F.Ricca
Suppl. Nuovo. Cimento Vol.V(1967) 340

52. G.G. Kleinman
Phys. Rev. B 8(1973) 5484

53. J.G. Dash
"Films on solid surface" Academic Press (1975)

54. C.Pisani, F.Ricca und C.Roetti
J.Phys.Chem. 77(1973) 657

55. R.Dovesi , C.Pisani und F.Ricca
Faraday TransII 69(1973) 1330

56. F.Ricca und E.Garrone
Trans. Faraday Soc. 66(1970) 959

57. D.Hollenbach und E.E Salpeter
J.Chem.Phys. 53(1970) 79

58. R.E. Behringer
J.Chem.Phys. 29(1958) 537

59. B. Lewis
Thin Soil Films 1(1967) 85

60. B.Lewis und D.S. Cambell
J.Vac. Sci. Tech. 4(1967) 209

61. V.B.Yuferov, R.F.Bulatova, R.M.Kobzev und V.S,Kogan
Sov.Phys. Tech.Phys. 13(1968) 238

62. V.B. Yuferov und F.I. Busol
Sov.Phys. Tech.Phys. 11(1967) 1518

63. V.B.Yuferov und P.M. Kobzev
Sov.Phys. Tech.Phys 14(1970) 1261

64. M.J. Gorige und V.Valdre
Phil. Mag. 9(1964) 897

65. R.Bullough, H.R. Glyde und J.A.Venables
Phys. Rev. Lett. 17 , 249

66. A.E.Curzon und A.T.Pawlowicz
Proc.Phys.Soc. 85(1965) 375

67. V.B.Yuferov und G.M.Kobzev
Sov.Phys. Tech.Phys. 15(1971) 2041

68. K.Becker, G.Klipping , W.D.Schönheer, W.Schulze
und V.Tölle Fourth. Intern. Cryog. Eng. Cnf.
Netherlands 1972

69. A.S. Palatnik, M.Ya. Fuks und P.G. Cheremskoi
Sov.Phys.Dokl. 17(1972) 312

70. M.Ya. Fuks, L.S. Palatnik, P.G.Cheremskoi und Yu.V.Zolotnitsk
Sov.Phys. Solid State 13(1971) 1467

71. K.W.Adolph und R.B.Mcquistan
Surf. Sci. 12 (1969) 377

72. L. B. Harris
Surf. Sci. 13(1969) 377

73. R.H.Dongen und P.C.P.Broekhoff
Surf. Sci. 18 (1969) 462

74. S.E.Hoory und J.M.Prausnitz
Surf. Sci. 6 (1967) 377

75. L. B. Harris
Surf. Sci. 10 (1968) 129 , 15 (1969) 182

76. M. Smutek
Surf. Sci. 52 (1975) 445

77. B.Kindl und B.W.Wojciechowski
J.Coll. Inter. Sci. 50 (1975) 208

78. B.Kindl und B.W.Wojciechowski
Faraday Trans.I (1975) 1926 , 1162

79. M.Jaroniec und S.Sokolowski
Thin Solid Films 31 (1976) 321

80. U.Landman und E.W.Montrll
J.Chem.Phys 64 (1976) 1762

81. M.J.Sparnaay
Surf. Sci. 9 (1968) 100

82. D.N.Misra
Surf.Sci. 18 (1969) 367

83. D.N.Misra
J.Chem.Phys. 52 (1970) 5499

84. J.H. de Boer und S.Kruyer
Koninkl. Nederl. Akad. Westens. B 55(1952)451,
B 56(1953) 67, 236, 415 ; B 57(1954) 92 ; B58(1955) 61

9. ANHANG

Thermodynamik der Physikalischen Adsorption

Tabelle 9-12 : Adsorpticnswärme ΔH und Dampfdruckkonstante von H_2 an Ar-, Kr-, Xe- und SF_6-Kondensaten in Abhängigkeit von der Belegung Θ , die bei verschiedenen Temperaturen T_K mit einer einlaßrate $\dot{Q}_{Gas} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ Torr l/s und mit einer gesamt Menge $Q_{Gas} = 36.0$ Torr l erzeugt wurde .

Tabelle 13 : Adsorptionswärme ΔH und Dampfdruckkonstante von He an Ar-, Kr-, Xe- und SF_6-Kondensaten in Abhängigkeit von der Belegung Θ , die bei optimallen Temperaturen mit einer einlaßrate $\dot{Q}_{Gas} = 3.0 \cdot 10^{-2}$ Torr l/s und mit einer gesamten Menge $Q_{Gas} = 108$ Torr l/s erzeugt wurde .

Tabelle 14-15: Adsorptionswärme ΔH und Dampfdruckkonstante von D_2 und Ne an Xe-Kondensaten in Abhängigkeit von der Belegung Θ , die bei optimaler Temperatur $T_K = 13.9$K mit einer einlaßrate $\dot{Q}_{Gas} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ Torr l/s und einer gesamter Menge $Q_{Gas} = 36.0$ Torr l erzeugt wurde .

Thermodynamik der Physikalischen Adsorption

Zuerst leiten wir die isostere Adsorptionsenergie q^{st} ab. Im Gleichgewicht können wir schreiben:

$$\mu_g = \mu_a \qquad \text{und} \qquad d\mu_g = d\mu_a$$

wobei μ_g und μ_a chemische Potentiale vom Gas und vom Adsorbat sind. Für die Gas- und Adsorbatphase schreibt man:

$$d\mu_g = V_g\, dp - S_g\, dT$$

$$d\mu_a = V_a\, dp - S_a\, dT + A\, d\pi \qquad (19)$$

wobei A die gesamte Oberfläche der adsorbierten Phase ist und π*) der Ausbreitungsdruck in dyn/cm. Im Gleichgewicht gilt daher bei konstanter adsorbierter Menge:

$$V_g\, dp - S_g\, dT = V_a\, dT - S_a\, dT + A\, d\pi$$

oder

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) = \left(\frac{S_g - S_a}{V_g - V_a}\right) + A \left(\frac{1}{V_g - V_a}\right) \left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_{n_a} \qquad (20)$$

Vernachlässigt man das molare Volumen der adsorbierten Phase im Vergleich zu dem der Gasphase und setzt man das Gas als ideal an, so erhält man:

---

*) Wenn das System homogen ist, kann der Ausbreitungsdruck leicht bestimmt werden [84], aber unser System hat eine recht komplizierte heterogene Oberfläche, deshalb ist es fast unmöglich, π exakt zu bestimmen.

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{n_a} = \left(\frac{S_g - S_a}{RT}\right) + \frac{A}{RT}\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_{n_a}$$

$$= \frac{q^{st}}{RT^2} \qquad (21)$$

wobei q^{st} definiert ist als:

$$q^{st} = T(S_g - S_a) + A\,T\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_{n_a} \qquad (22)$$

Wird statt n_a die Oberflächenkenzentration O benutzt , so erhält man für die Gleichung(23) :

$$q^{st} = T\,(S_g - S_a) - \left(\frac{T\beta}{\theta}\right)\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_{\theta} \qquad (23)$$

wobei β die Fläche eines adsorbierten Moleküles ist.

Aus Gleichung (21) kann bei konstanter Konzentration θ die Gleichung (24) hergeleitet werden:

$$\int_{p_o}^{p} \frac{dp}{p} = \int_{T_o}^{T} \frac{q^{st}}{RT^2} \cdot dT$$

dann ist

$$\ln p(T) = -\frac{q^{st}}{RT} + \left\{\frac{q^{st}}{RT_o} - \ln p_o(T_o)\right\} \qquad (24)$$

$$= -\frac{q^{st}}{RT} + B$$

wobei T_o und p_o Standardtemperatur und -druck sind. Im Falle der Adsorption können der Druck p, die isostere Adsorptionswärme q^{st} und die Dampfdruckkonstante B von der Konzentration θ abhängen:

$$\ln p(T,\theta) = -\frac{q^{st}(\theta)}{RT} + B(\theta) \qquad (25)$$

Mit Hilfe der Gleichung (25) wurden aus den gemessenen Isosteren die Größen $q^{st}(\theta)$ und $B(\theta)$ bestimmt.

Als nächstes untersuchen wir die Entropie der adsorbierten Moleküle. Da man sehr leicht molare und differentielle Entropie verwechselt, werden zuerst diese Größen definiert und in Zusammenhang mit der isosteren Adsorptionswärme gebracht.

Durch Integration, bei der alle intensiven Variablen konstant gehalten werden, kann aus Gleichung (19) die Freie Energie der adsorbierten Moleküle bestimmt werden zu:

$$F_a(T,p,A,n_a) = \mu_a n_a - A\pi_a \qquad (26)$$

wobei μ_a das chemische Potential der adsorbierten Moleküle ist. Aus Gleichung (19) und Gleichung (26) ergibt sich:

$$S_a\, dT + V_a\, dp = -A\, d\pi_a + n\, d\mu_a \qquad (27)$$

dann ist

$$d\mu_a = (A/n_a)\, d\pi_a - s_a\, dT + (V_a/n_a)\, dp$$

oder

$$s_a = (A/n_a)\left(\frac{\partial \pi_a}{\partial T}\right) + (V_a/n_a)\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) - \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial T}\right) \qquad (28)$$

Die molare und differentielle Entropie s_a und $\bar{s}_a$ werden definiert zu:

$$s_a = (S_a/n_a)$$

$$\bar{s}_a = (\partial S_a/\partial n_a)_{p,T,A} = s_a + n_a(\partial s_a/\partial n_a)_{p,T,A}$$

Aus Gleichung (27) erhält man:

$$\left[\frac{\partial S_a}{\partial n_a}\right]_{p,T,A} = \frac{\partial}{\partial n_a}\left\{-A\left(\frac{\partial \pi_a}{\partial T}\right) + n_a\left(\frac{\partial \mu_a}{\partial T}\right) - V_a\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)\right\}_{p,T,A}$$

$$= \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial T}\right) - \left(\frac{\partial V_a}{\partial n_a}\right)\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)$$

$$= \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial T}\right) - \frac{V_a}{n_a}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) \qquad (29)$$

wobei $\left[\frac{\partial V_a}{\partial n_a}\right] = \left[\frac{V_a}{n_a}\right]$

Wenn wir Gleichung (29) abziehen von Gleichung (28), bekommen wir

$$s_a - \bar{s}_a = (A/n_a)(\partial \pi_a/\partial T)_A \qquad (30)$$

und durch Vergleich mit Gleichung (22) und (30) erhalten wir:

$$q^{st} = T\,(s_g - \bar{s}_a) \qquad (31)$$

Im Anschluß wollen wir eine Beziehung zwischen der differentiellen Entropie $\bar{s}_a$ und der Dampfdruckkonstante der Adsorption B ableiten. Durch Vergleich mit Gleichung (25) und Gleichung (31) erhält man:

$$\bar{s}_a = s_g - R\,(B - \ln p) \qquad (32)$$

Bei konstantem Druck p_o erhält man:

$$\bar{s}_a(\theta,T) = -R\,B(\theta) + f(T) \qquad (33)$$

wobei f(T) eine Funktion der Temperatur ist.

Tabelle 9 :

Adsorptionswärme ΔH und Dampfdruckkonstante B von H_2 an Ar-Kondensate in Abhängigkeit von der Belegung Θ , die bei verschiedenen Temperaturen mit Q_{Ar} = 36.0 Torr l und $\dot{Q}_{Ar} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ Torr l/s erzeugt wurde .

Erzeugungstemperatur T_K = 4.18K

Belegung Θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
4.0	595.3	4.08
6.0	580.2	4.23
10.0	552.7	4.37
14.0	523.7	4.35
18.0	491.1	4.22
22.0	472.5	4.33
26.0	452.1	4.26
30.0	439.3	4.33
35.0	414.0	4.26
40.0	386.5	4.29
45.0	361.1	4.47
50.0	341.0	4.91

Erzeugungstemperatur T_K = 5.6K

Belegung Θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
4.0	606.3	4.109
6.0	588.0	4.440
10.0	558.8	4.624
14.0	509.2	4.365
18.0	479.0	4.363
22.0	460.1	4.608
26.0	413.0	3.883
30.0	409.7	4.225

Erzeugungstemperatur T_K = 5.6K

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
35.0	370.0	4.191
40.0	347.3	4.587
45.0	312.2	4.589
50.0	292.2	4.753
55.0	272.9	4.624
65.0	255.8	4.565
75.0	246.8	4.463

Erzeugungstemperatur T_K = 7.9K

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
5.7	579	4.325
8.6	543	4.169
11.5	522	4.221
14.4	483	3.975
17.3	451	3.797
20.2	437	3.817
23.0	422	3.826
25.9	410	3.896
28.8	395	3.979
32.4	361	3.861
36.0	345	4.133
39.6	316	4.186
43.2	300	4.358
46.8	283	4.340
50.4	270	4.296
57.6	257	4.348
64.8	253	4.577

Erzeugungstemperatur T_K = 11.9K

Belegung θ mMol/Mol	ΔH cal mol^{-1}	B
2	589.3	4.180
4	556.8	4.282
6	539.6	4.495
8	493.9	4.243
10	467.9	4.210
12	449.4	4.184
14	441.8	4.360
16	426.4	4.810
20	378.7	4.20
24	347.8	4.74
28	310.3	4.748

Erzeugungstemperatur T_K = 13.9K

Belegung θ mMol/Mol	ΔH cal mol^{-1}	B
1	579.5	4.321
2	546.3	4.327
3	518.3	4.318
4	472.5	4.098
5	452.9	4.095
6	439.8	4.168
7	431.7	4.311
8	406.6	4.125
10	370.7	3.859
12	345.0	5.211
14	297.2	5.015

Tabelle 10 :

Adsorptionswärme ΔH und Dampfdruckkonstante B von H_2 an Kr-Kondensate in Abhängigkeit von der Belegung θ , die bei verschiedenen Temperaturen mit Q_{Kr} = 36.0 Torr l und $\dot{Q}_{Kr} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ Torr l/s erzeugt wurde .

Erzeugungstemperatur T_K = 3.9 K

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
5	601.5	4.384
12.5	485.6	4.028
15.	473.4	4.176
20.	385.1	4.204
25.	312.2	4.485
30.	276.0	4.564

Erzeugungstemperatur T_K = 6.95 K

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
5	684.5	4.935
10.	600.0	4.273
15.	546.9	4.087
20.	525.5	4.192
25.	509.2	4.321
30.	475.7	4.073
35.	440.7	3.938
40.	399.1	3.960
50.	340.0	5.176
60.	294.6	4.750
70.	271.5	4.416

Erzeugungstemperatur T_K = 7.9K

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
10.	635.7	4.280
20.	537.4	3.965
25.	531.4	4.324
30.	518.6	4.449
40.	458.9	4.329
45.	406.1	4.046
50.	385.6	4.449
55.	346.0	4.317
60.	318.8	4.325
65.	298.2	4.309
70.	288.2	4.449
75.	277.5	4.400
80.	267.3	4.310
90.	262.2	4.575

Erzeugungstemperatur T_K = 9.9K

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
2.5	721.4	3.963
5.	691.9	4.085
10.	663.0	4.455
15.	635.7	4.488
20.	588.0	4.312
25.	548.6	4.172
30.	524.5	4.140
35.	516.7	4.331
40.	489.2	4.150
45.	462.1	3.957
50.	393.8	3.045

Erzeugungstemperatur T_K = 9.9K

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
55.	388.5	3.763
60.	367.8	4.007
65.	338.4	4.039
70.	314.1	4.000
75.	301.4	4.209
80.	282.0	3.998
90.	274.6	4.340
100.	262.2	4.340
110.	246.8	4.110

Erzeugungstemperatur T_K = 11.9K

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
2.5	706.2	3.846
5.	694.7	4.232
10.	658.1	4.455
15.	620.7	4.444
20.	573.2	4.359
25.	535,2	4.152
30.	518.3	4.250
35.	499.5	4.272
40.	473.4	4.149
45.	430.0	3.923
50.	400.4	4.176
55.	362.7	4.106
60.	336.2	4.271
65.	312.6	4.281
70.	298.0	4.354
75.	288.2	4.423
80.	282.6	4.517
[illegible]	266.2	4.430
[illegible]	254.0	4.335

Erzeugungstemperatur T_K = 13.9K

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
10.	645.3	4.304
15.	614.9	4.401
20.	561.5	4.148
25.	529.8	4.142
30.	505.8	4.158
35.	482.9	4.083
40.	467.3	4.094
45.	426.1	3.861
50.	390.8	3.860
55.	369.9	4.044
60.	346.4	4.235
65.	315.0	3.947
70.	303.5	4.068
80.	281.5	4.119
90.	274.3	4.466
110.	254.2	4.110
130.	241.1	4.445

Erzeugungstemperatur T_K = 16.0K

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
2.5	718.5	4.284
5.	672.4	4.234
10.	625.9	4.320
15.	570.0	4.376
20.	520.3	4.119
25.	482.9	3.893
30.	463.3	4.008
35.	427.4	4.069
40.	382.2	4.048
45.	342.3	4.091
50.	329.9	4.626
55.	298.0	4.299
60.	286.6	4.365
70.	272.5	4.522

Adsorptionswärme ΔH und Dampfdruckkonstante B von H_2 an Kr-Kondensate in Abhängigkeit von der Belegung θ , die bei verschiedenen Temperaturen mit Q_{Kr} = 36.0 Torr l und $\dot{Q}_{Kr}$ = $1.0 \cdot 10^{-2}$ Torr l/s erzeugt wurde .

Erzeugungstemperatur T_K = 18.0 K

Belegung θ mMol/Mol	ΔH cal mol^{-1}	B
2.5	708.5	4.234
5.0	651.5	4.165
10.0	570.1	4.116
15.0	510.2	4.078
20.0	478.1	4.103
25.0	413.0	3.973
30.0	356.1	4.132
35.0	311.6	4.187
40.0	299.7	4.767
50.0	271.5	4.276
60.0	249.3	4.460

Tabelle 11 :

Adsorptionswärme ΔH und Dampfdruckkonstante B von H_2 an Xe-Kondensate in Abhängigkeit von der Belegung θ , die bei verschiedenen Temperaturen mit Q_{Xe} = 36.0 Torr l und $q_{Xe} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ Torr l/s erzeugt wurde .

Erzeugungstemperatur T_K = 4.27K

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
5	794.7	4.333
10.	769.0	4.789
15.	716.5	4.600
20.	685.6	4.533
25.	659.7	4.560
30.	628.1	4.521
35.	598.0	4.454
40.	578.6	4.483
50.	528.2	4.319
60.	496.2	4.366
70.	446.7	4.055
80.	431.0	4.502
90.	384.9	4.052
100.	365.2	4.144
110.	335.6	3.895
120.	320.8	4.134
130.	308.9	4.318
140.	293.0	4.334
150.	282.1	4.381
160.	278.2	4.624

Erzeugungstemperatur T_K = 7.9K

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
8	806.9	4.668
16	723	4.459
24	668.1	4.330
32	635.0	4.408
40	590.0	4.276
48	556	4.146
56	531.4	4.173
64	500.9	4.021
72	483.4	4.067
80	461.3	4.000
88	445.2	4.089
96	421.6	3.950
104	391.4	3.618
112	388.5	3.878
120	373.3	3.822
128	363.3	3.876
144	343.9	3.920
160	326.2	4.001

Erzeugungstemperatur T_K = 10.0K

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
4.17	791.1	4.06
8.33	757.5	4.22
16.67	682.9	4.10
33.3	585.5	4.13
50.0	510.6	3.99
66.7	452.4	3.94
83.3	401.0	4.05
100.	360.8	4.00
116.7	334.9	4.12
133.3	311.1	4.22
150.	298.8	4.56
166.7	279.7	4.51
183.3	260.4	4.31
200.	257.7	4.60

Erzeugungstemperatur T_K = 11.2K

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
8.33	842.5	4.35
16.67	735.7	4.34
25.0	675.5	4.10
33.0	647.5	4.21
41.7	619.1	4.29
50.0	575.1	4.16
58.3	542.9	4.03
66.7	519.1	4.12
75.0	482.9	3.90
83.3	449.7	3.60
91.7	431.7	3.72
100.	416.6	3.73
108.3	400.2	3.85
116.7	379.7	3.75
125.	369.3	3.82
133.	357.7	3.92
150.	338.5	3.71
183.3	286.5	3.51
233.3	258.0	3.79

Erzeugungstemperatur T_K = 13.9K

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
8.6	841.9	4.745
17.1	786.3	4.963
28.6	717.5	4.835
42.8	635.7	4.572
51.4	601.5	4.581
68.5	537.9	4.479
85.6	484.7	4.380
102 7	426.4	4.110

Belegung θ mMol/Mol	ΔH cal mol^{-1}	B
119.8	391.4	4.136
136.9	369.3	4.241
154.2	339.5	4.054
171.3	312.0	3.989
18.84	297.2	4.242

Erzeugungstemperatur T_K = 17.05K

Belegung θ mMol/Mol	ΔH cal mol^{-1}	B
7	794.6	4.505
14.	720.6	4.456
21.	691.6	4.542
28.	663.2	4.660
35.	613.0	4.415
42.	577.0	4.264
49.	561.8	4.466
56.	525.3	4.228
63.	502.4	4.167
70.	482.1	4.156
77.	460.1	4.175
84.	427.2	3.924
91.	408.9	3.928
98.	394.8	3.982
105.	377.8	3.858
112.	372.0	4.040
119.	361.2	4.072

Erzeugungstemperatur T_K = 22.0K

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
5	804.7	4.971
10.	733.5	4.746
15.	706.4	4.911
20.	635.7	4.627
25.	588.6	4.505
30.	552.1	4.405
40.	511.7	4.538
50.	424.0	3.900
60.	394.9	4.191
70.	368.8	4.268
80.	344.4	4.272
90.	320.3	4.271
100.	302.3	4.327

Erzeugungstemperatur T_K = 25.2K

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
2	830.0	4.720
4	771.3	4.585
6	760.1	4.564
10.	708.8	4,812
14.	622.5	4.475
18	581.5	4.420
22.	542.6	4.340
26.	518.3	4.330
31.	498.1	4.466
35.	435.2	4.000
40.	413.0	4.289
45.	380.1	4.139
50.	368.1	3.926

Erzeugungstemperarur T_K = 30.0K

Belegung Θ	ΔH	E
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
1	803.2	5.145
2	716.5	4.645
3	678.9	4.643
4	588.6	4.023
6	534.1	4.011
8	491.1	4.004
10.	409.4	3.544
12.	380.9	4.094
14.	350.8	4.031
16.	322.4	4.106
18.	306.5	4.578
20.	279.0	4.755

Tabelle 12 :

Adsorptionswärme ΔH und Dampfdruckkonstante B von H_2 an SF_6-Kondensate in Abhängigkeit von der Belegung Θ , die bei verschiedenen Temperaturen mit Q_{SF_6} = 36.0 Torr l und $Q_{SF_6} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ Torr l/s erzeugt wurde .

Erzeugungstemperatur T_K = 4.1 K

Belegung Θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
10.	1100.9	4.056
20.	1000.9	4.127
27.5	999.4	4.614

Erzeugungstemperatur T_K = 9.97K

Belegung Θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
10.	1057.4	4.075
20.	1012.5	4.621
30.	923.3	4.260
40.	893.2	4.355
50.	842.7	4.184
60.	822.1	4.258
70.	788.4	4.148
80.	771.3	4.197
90.	730.4	3.928
100.	718.5	4.032
110.	701.2	4.037
120.	670.7	3.834
130.	657.3	3.855
140.	634.0	4.183

Erzeugungstemperatur T_K = 15.0 K

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
2.5	1294	4.633
5.0	1140	4.090
10.	1051	4.083
20.	1032	4.859
30.	928.6	4.431
40.	847.0	4.051
50.	848.6	4.320
70.	752.7	4.000
100.	691.9	3.843

Erzeugungstemperatur T_K = 25.1 K

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
10	1042	4.418
20	932.6	4.241
30	878.8	4.255
40	826.7	4.189
50	800.5	4.111
62.5	765.4	3.994
70.	749.3	4.038

Erzeugungstemperatur T_K = 35.4 K

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
10	924.7	4.468
20.	843.2	4.531
30.	823.6	5.051
40.	744.8	4.547
50.	709.5	4.388

Erzeugungstemperatur T_K = 45.9 K

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
10	862.6	4.688
20	760.1	4.382
30	680.3	4.436
40	599.4	3.955
50	556.8	3.801
60	540.7	3.955
72.5	494.8	3.905

Adsorptionswärme ΔH und Dampfdruckkonstante B von H_2 an SF_6-Kondensate in Abhängigkeit von der Belegung θ , die bei verschiedenen Temperaturen mit Q_{SF_6} = 9.0 Torr l und $\dot{Q}_{SF_6} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ Torr l/s erzeugt wurde[6].

Erzeugungstemperatur T_K = 9.97 K

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
30	1038.6	4.894
60	904.3	4.414
90	822.1	4.564
120	764.0	4.669
150	698.4	4.485
200	615.6	4.372
250	548.0	4.203
300	494.8	4.132
350	447.9	3.945
400	409.7	3.817
450	376.0	3.696
500	349.7	3.721
550	327.8	3.814
600	298.7	3.595
650	280.5	3.581
700	263.6	3.660

Tabelle 13 :

Adsorptionswärme ΔH und Dampfdruckkonstante B von He an Ar-, Kr-, Xe- und SF_6-Kondensaten in Abhängigkeit von ier Belegung θ , die bei optimallen Temperaturen mit $\dot{Q}_{Gas}$ = 108 Torr l und $\dot{Q}_{Gas} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ Torr l/s erzeugt .

Erzeugungstemperatur T_K = 5.64K He/Ar

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
0.0278	325	2.64
0.0555	322	2.95
0.111	316	3.25
0.222	307	3.57
0.444	290.4	3.70
0.846	286.4	4.27
1.65	274.9	4.62
4.598	246.3	4.58

Erzeugungstemperatur T_K = 10.0K He/Kr

Belegung θ	ΔH	B
mMol/mol	cal mol^{-1}	
0.0278	345.0	2.95
0.0555	345.0	3.27
0.111	338.0	3.58
0.222	336.0	4.02
0.444	322.4	4.19
0.881	293.8	4.00
1.755	271.0	4.01
4.96	248.2	4.55
9.408	232.9	4.94

Erzeugungstemperatur T_K = 13.9K He/Xe

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
0.0278	372	2.75
0.0555	373	3.12
0.111	361	3.29
0.222	348	3.53
0.444	332	3.67
0.861	316	3.91
1.694	296	3.95

Erzeugungstemperatur T_K = 10.0K He/SF_6

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
0.0278	502	1,95
0.0555	500.5	2,20
0.111	499.0	2,49
0.222	492.5	2,79
0.444	481.1	2,97
0.861	466	3,13
1.694	450.2	3,35
3.362	439.	3,88

Tabelle 14 :

Adsorptionswärme ΔH und Dampfdruckkonstante B von D_2 an Xe Kondensate in Abhängigkeit von der Belegung θ , die bei einer Temperatur von 13.9K mit Q_{Xe} = 36.0 Torr l und $\dot{Q}_{Xe} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ Torr l/s erzeugt wurde .

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
5.	978	5.434
10.	910.5	5.361
15.	863.3	5.310
20.	815.6	5.140
25.	792.3	5.168
30.	785.7	5.427
40.	710.7	5.136
50.	674.1	5.196
60.	614.9	4.898
70.	577.6	4.780
80.	555.6	4.836
90.	533.8	4.884
100.	503.8	4.679
120.	473.4	4.780
140.	441.7	4.859
160.	408.2	4.589
180.	377.6	4.422
200.	358.7	4.465
240.	328.1	4.400
280.	310.3	4.416
340.	297.2	4.560
400.	286.6	4.510
460.	281.2	4.484

Tabelle 15 :

Adsorptionswärme ΔH und Dampfdruckkonstante B von Ne an Xe Kondensate in Abhängigkeit von der Belegung θ , die bei einer Temperatur von 13.9K mit Q_{Xe} = 36.0 Torr l und $\dot{Q}_{Xe} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ Torr l/s erzeugt wurde .

Belegung θ	ΔH	B
mMol/Mol	cal mol^{-1}	
7.62	753.6	5.544
15.	711.4	5.675
20.	674.1	5.490
25.	667.3	5.710
30.	658.9	5.836
40.	636.5	5.93
50.	605.6	5.712
60.	577.6	5.486
70.	575.8	5.677
80.	560.3	5.571
100.	550.9	5.726
120.	528.7	5.554
140.	531.9	5.810
160.	518.3	5.734
200.	500.5	5.703
240.	487.4	5.716
320.	471.0	5.796
400.	467.4	6.002

Diese Arbeit entstand in der Zeit von 1974 bis 1977 im Tieftemperaturlabor des Fritz-Haber-Institutes der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem.

Für wertvolle Anregungen, Hinweise und Diskussionen zu dieser Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. H. Gerischer und Herrn Prof. Dr. W. Helfrich. Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. W. Schulze und Herrn Dipl.-Phys. T. Österreich für die stets erwiesene Hilfsbereitschaft und die vielen für die Durchführung der Arbeit wichtigen Hinweise.

Den Mitarbeitern des Tieftemperaturlabors danke ich für kollegiale Unterstützung und Diskussionsbereitschaft.

Lebenslauf

Am 25. Juni 1950 wurde ich als Sohn des Giichi Abe und seiner Ehefrau Eiko in Fukushima Japan geboren.

Ich wurde 1957 in Okugawa eingeschult. Von 1966 bis 1969 besuchte ich die höhere Schule in Kitagata. 1969 immatrikulierte ich mich mit dem Hauptfach Physik an der Ibaraki Universität und 1973 setzte ich das Physikstudium für Master Kurs an der Osaka City Universität fort. 1973 bestand ich die Prüfung zum Bachelor of Science. Im Dezember 1973 kam ich nach Berlin als Stipendiat des DAAD(Deutscher-Akademischer-Austausch-Dienst) und der Max-Planck-Gesellschaft. Im Wintersemester 1975 immatrikulierte ich mich am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin. Im Wintersemester 1976 legte ich die Prüfungen zum Hauptdiplom ab. Im Sommersemester 1977 besuchte ich das Industrial-Science-Institut, Universität Tokyo.

Von 1974 bis 1977 fertigte ich im Tieftemperaturlaboratorium des Fritz-Haber-Institutes der Max-Planck-Gesellschaft meine Diplomarbeit und die Dissertation an.